COUNTWAY LIBRARY
HC 4ZX7 M

DIE ABSORPTION

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN ÜBER KOLLOIDE UND ABSORPTION

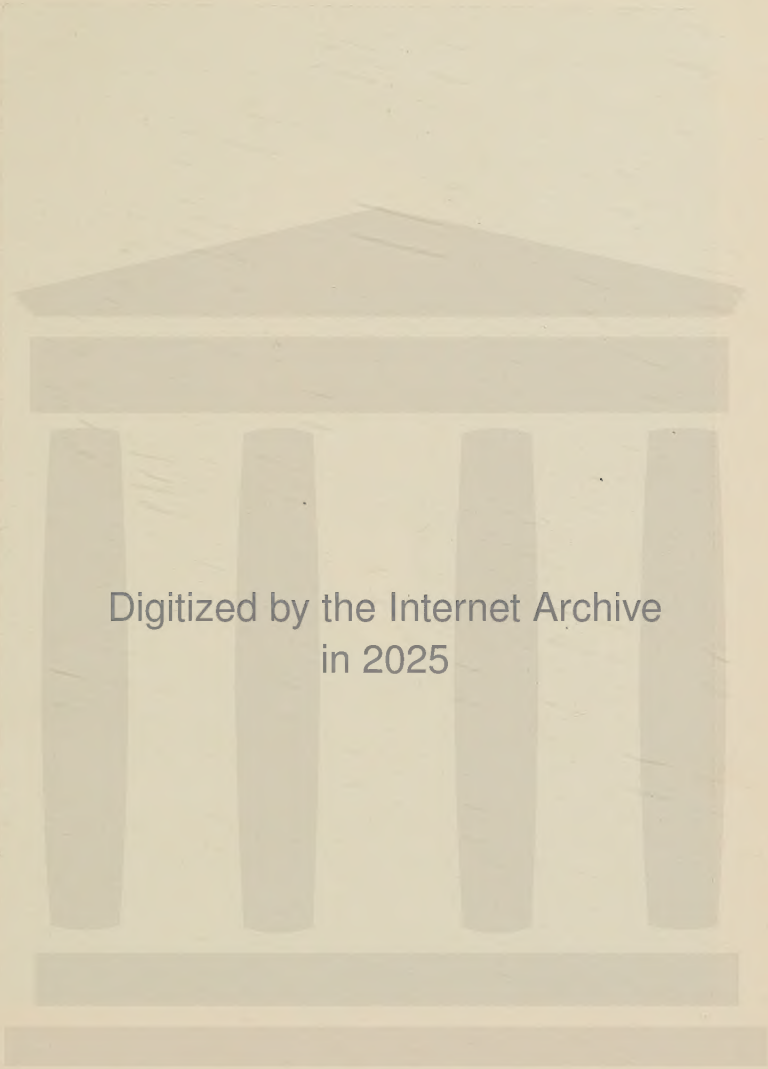
VON

J. M. VAN BEMMELEN

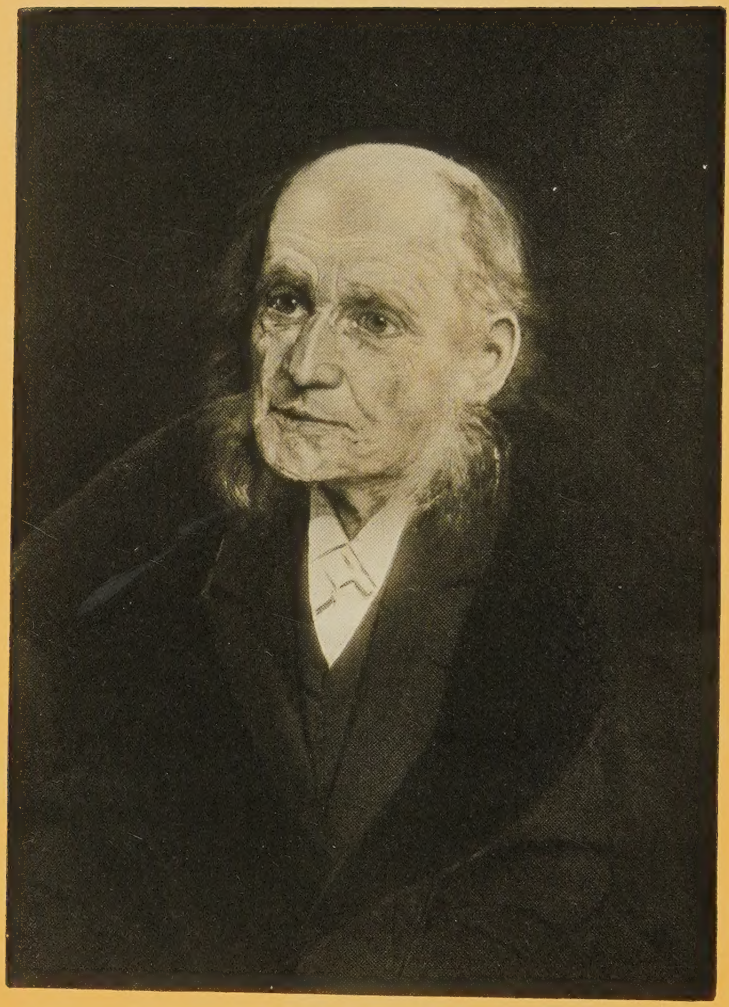
DRESDEN 1910
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

BOSTON MEDICAL LIBRARY
PURCHASED FROM THE INCOME OF THE
SAMUEL WHEELER WYMAN
MEMORIAL FUND

5. X6. 1.


Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/dieabsorption0000jmva



J. Mvan Bemmelen

DIE ABSORPTION

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN ÜBER KOLLOIDE UND ABSORPTION

VON

J. M. VAN BEMMELEN

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT LEIDEN

MIT UNTERSTÜTZUNG DES VERFASSERS
NEU HERAUSGEGEBEN

VON

DR. WO. OSTWALD

PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT IN LEIPZIG

MIT DEM BILDE DES VERFASSERS, SEINER BIOGRAPHIE,
UND ZAHLREICHEN FIGUREN

DRESDEN 1910
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

13746

Alle Rechte vorbehalten.

BOSTON MEDICAL
JUN 12 1918
LIBRARY

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

Vorwort.

Was J. M. van Bemmelen für die Kolloidchemie getan hat, kann in großen Zügen wohl ein Jeder heute sagen, der sich nur etwas näher mit der reinen oder angewandten Seite dieser Wissenschaft beschäftigt hat. Man bezeichnet J. M. van Bemmelen allgemein als den „Begründer der Lehre von der Absorption (Adsorption)"; man weiß, daß seine Arbeiten zu den ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete gehören und vor allem, daß sie so eingehend abgefaßt sind und zu so wichtigen Resultaten geführt haben, daß eine Datierung dieses Wissenschaftsgebietes von ihnen ab wohl berechtigt erscheint. Was es aber andererseits bedeutet, die Lehre von den Adsorptionserscheinungen begründet zu haben, darauf braucht heute, wo der Begriff der Adsorption zu den verbreitetsten und wichtigsten der ganzen Kapillar- und Kolloidchemie gehört, nicht mehr besonders hingewiesen zu werden. Wohl aber sei betont, daß J. M. van Bemmelens Verdienste um die Kolloidchemie sich nicht nur auf die Begründung der Lehre von den Adsorptionserscheinungen beschränken; eine ganze Reihe anderer kolloidchemischer Fragen findet sich in seinen Arbeiten erörtert und zum Teil wesentlich gefördert.

Eine Sammlung und Neuausgabe der kolloidchemischen Arbeiten J. M. van Bemmelens bietet also zunächst alle die Vorteile, die eine Lektüre wahrhaft klassischer Originalarbeiten in sich birgt. Jeder selbständig arbeitende Forscher, gleichgültig ob mit wissenschaftlichen oder praktischen Interessen kennt zur Genüge den Wert, ja die Notwendigkeit, die grundlegenden Arbeiten des ihn interessierenden Gebietes im Originaltexte kennen zu lernen. Hierauf braucht wohl nicht näher eingegangen zu werden. Es sei aber als besonders interessant hervorgehoben, wie groß und mannigfaltig der Kreis derer ist, die in diesem Sinne J. M. van Bemmelens Arbeiten lesen müssen. Sowohl der Theoretiker und der experimentell arbeitende Forscher im Gebiete der reinen Kolloidchemie, als aber auch der anorganische Chemiker, der Agrikulturchemiker, der Geologe, der Mineraloge, der Paläonto-

loge, der Biologe findet in den Arbeiten dieses vielseitigen Forschers fundamentale Untersuchungen. J. M. van Bemmelens kolloidchemische Arbeiten gehören zu jenen „glücklichen" Untersuchungen, die unmittelbar eine Fülle von wissenschaftlichen und praktischen Anwendungen auf die verschiedenartigsten Gebiete gestatten.

Es kommt aber noch ein weiterer Grund hinzu, der eine Neuausgabe dieser Abhandlungen in handlicher Form wünschenswert erscheinen läßt. J. M. van Bemmelens Arbeiten sind trotz des großen Einflusses, den sie zweifellos auf die Entwicklung der Kolloidchemie gehabt haben, noch keineswegs genug gelesen worden. Der Herausgeber glaubt, daß es noch vielen anderen Kolloidforschern bei eingehenderer Lektüre ähnlich ergehen wird wie ihm: Sie werden überrascht sein, wie viele Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten J. M. van Bemmelen bekannt waren, die heute teils vergessen, teils neu entdeckt worden sind. Wer von uns jungen Kolloidforschern weiß z. B., daß schon J. M. van Bemmelen in seinen ersten Arbeiten (ca. 1878) die Anwendbarkeit der Exponentialformel auf die Konzentrationsfunktion der Adsorption kannte, die heute eine so große Rolle spielt? Wie alle im Geiste der Ehrfurcht vor der Mannigfaltigkeit der Naturerscheinungen angestellten, wahrhaft naturwissenschaftlichen Untersuchungen, enthalten auch diese Arbeiten auf Schritt und Tritt interessante, noch heute nicht bearbeitete Nebenbeobachtungen und gewähren die mannigfaltigsten Anregungen zu weiteren Arbeiten durch Hinweise auf Lücken unserer Kenntnis. Nichts kann deutlicher die fundamentale Beschaffenheit dieser Abhandlung und die wissenschaftliche Größe ihres Autors zeigen als die Tatsache, daß sie noch nach über 20 Jahren vielfach unmittelbar auf Probleme hinweisen, die zu den modernsten unserer Zeit gehören.

In äußerer Beziehung sei noch bemerkt, daß die zu publizierenden Arbeiten von dem Autor selbst ausgewählt und geordnet worden sind. Der Abdruck ist bis auf kleinere sprachliche Korrekturen seitens des Herausgebers ein wortgetreuer. Die nicht zahlreichen späteren Zusätze des Autors sind als solche gekennzeichnet worden. Von den Figuren der Originalarbeiten wurden nach Anordnung des Autors einige weggelassen; andere wurden größerer Deutlichkeit halber ausgezeichnet. Die Übersetzung der ersten französisch abgefaßten Abhandlung besorgte Dr. Julius Donau-Graz. Es sei hervorgehoben, daß Prof. J. M. van Bemmelen in sehr liebenswürdiger Weise selbst eine sorgfältige Korrektur des Werkes las, so daß der Inhalt des Buches in jeder Beziehung seine Autorisation hat. Zu besonderem

Danke verpflichtet ist der Herausgeber dem Schüler und Freunde J. M. van Bemmelens, Herrn Dr. W. P. Jorissen in Leiden, der die nachfolgende biographische Skizze des Autors sowie das schöne Porträt, das den Band schmückt, zur Verfügung gestellt hat.

Es ist ein freundliches Zusammentreffen, daß die Erlaubnis des Autors, das verständnisvolle Entgegenkommen des Verlegers, Herrn Theodor Steinkopff, und der Plan des Herausgebers zu einer Zeit zusammenkamen, in der J. M. van Bemmelen das seltene Fest seines 80jährigen Geburtstages feiert. Der Herausgeber empfindet es als ein besonderes Glück, durch seine wennschon nur äußerliche und bescheidene Mitarbeit bei der Entstehung des vorliegenden Buches dem Jubilar eine besondere Huldigung darbringen zu können. Noch in diesem Jahre hat der greise Forscher weitere Beiträge zur Lehre von den Adsorptionserscheinungen veröffentlicht. Möchte es ihm noch viele Jahre hindurch vergönnt sein, sich zur Freude, uns zur Lehre und der Wissenschaft zum Fortschritte weiterzuarbeiten!

Wolfgang Ostwald.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Lebensbild J. M. van Bemmelens 1

Bibliographie 6

A. Über die Natur der Kolloide und ihren Wassergehalt 13

I. Veränderung der Kolloide 23

Umwandlung der Kolloide in kristalloide Substanzen 34

II. Das Hydrogel der Kieselsäure 39

III. Die kolloide Tonerde und das Tonerdehydrat 44

IV. Das Kolloid der Zinnsäure 54

1. Zinnsäure 54

2. Modifikation der Zinnsäure (Die sog. Metazinnsäure) . 63

V. Über das Kolloid des Eisenoxyds 70

VI. Über das Kolloid des Chromoxyds 77

B. Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde 80

Einleitung 80

I. Die Absorptionsverbindungen der Kolloide 82

1. Die Eigenschaften der Kolloide. Absorptionsverbindungen 82

2. Die Absorptionsverbindungen der Hydrogele von SiO_2, SnO_2, MnO_2 und anderer Kolloide 86

3. Chemische Zersetzung von Salzen in Lösung durch Kolloide 93

4. Die Umbildung der Hydrogele in chemische Hydrate, sowie der Absorptionsverbindungen in gewöhnliche chemische Verbindungen 96

5. Substitution bei Absorptionsverbindungen 100

6. Theoretische Betrachtungen über die Bildungsgesetze der Absorptionsverbindungen der Kolloide 102

II. Anwendung der vorigen Sätze auf die Absorptionserscheinungen in der Ackererde 114

1. Bestandteile der Ackererde 114

2. Die Zusammensetzung der amorphen Verwitterungs-Silikate in der Ackererde 115

3. Die Humussubstanzen 117

4. Die Absorptionserscheinungen durch die verschiedenen Bestandteile einer Ackererde hervorgebracht 124

Seite

C. Über das Hydrogel des Eisenoxyds, das kristallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit 145

I. Gefrorenes Kolloid des Eisenoxyds 147

II. Eisenoxyd aus Nitroprussidnatrium 149

III. Eisenoxyd aus den Roussin'schen Salzen 150

IV. Das Kaliumferrit und das daraus abgeschiedene Eisenoxyd . . 152

V. Das Natriumferrit und das daraus abgeschiedene wasserhaltige Eisenoxyd 156

VI. Die Rousseau'schen Kristalle 162

VII. Die Kristalle von Brunck und Graebe im Sodaschlamm, und im Karnallit 164

VIII. Göthit (natürliches Eisenoxydhydrat) 167

IX. Die Konstitution der aus dem Kalium- und Natriumferrit gebildeten Verbindung von Fe_2O_3 mit H_2O 168

X. Resultate 174

D. Das Hydrogel und das kristallinische Hydrat des Kupferoxyds 176

I. Ältere Angaben 177

II. Das Hydrogel des Kupferoxyds 178

III. Das kristallinische Hydrat 183

IV. Das Vermögen der kolloiden Substanz und des kristallinischen Hydrats, Salze zu zersetzen 186

V. Vergleichung mit Springs und Lucions Versuchen 187

VI. Schlüsse 192

E. Die Absorption des Wassers in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure. (Die Absorption. I) 196

I. Einleitung 196

II. Bereitung der Versuchs-Substanz. Bestimmungsmethoden . . . 201

III. Allgemeiner Gang der Entwässerung und Wiederwässerung . . 205

1. Äußere Erscheinungen 205

2. Die Verdampfungsgeschwindigkeit 208

IV. Die Kurven 211

1. Entwässerung 212

2. Wiederwässerung 223

3. Wiederentwässerung 226

4. Die Zwischenkurven 228

V. Folgerungen aus dem vorigen Abschnitt 230

1. Die verschiedenen Stadien des Entwässerungs- und Wiederwässerungs-Prozesses. — Eine Hysteresis . . . 230

2. Das Überführen von Wasser aus einem Gel mit niedrigerem Wassergehalt nach einem gleichen Gel mit höherem Wassergehalt unter derselben Dampfspannung 234

VI. Modifikationen des Gels 239

1. Allgemeines 239

2. Einfluß der Bereitungsweise 241

3. Einfluß der Geschwindigkeit der Entwässerung 242

4. Einfluß der Zeit 245

Seite
5. Labilität in den vorhergehenden Erscheinungen 254
6. Einfluß der Erhitzung 255
VII. Gele von SiO_2 auf andere Weise gebildet 262
VIII. Gele der Kieselsäure mit anderen Flüssigkeiten 264
IX. Absorption von Gasen und von feinverteilten Stoffen aus der Atmosphäre 265
X. Absorption von Stoffen aus Lösungen 266
XI. 1. Zusammenfassung der Resultate. — Notwendige Voraussetzungen zur Erklärung 266
2. Über die Erklärung der Erscheinungen 273

Anhang I. Die Bestimmung der Dampfspannung 285

Anhang II. Verteilungszustand der Gele 286

Anhang III. Der Einfluß kleiner Temperaturwechsel 288

Tabellen 289

F. Die Bildung der Gele und ihre Struktur. (Die Absorption. II) . . 302

I. Einleitung 302
II. Trennung einer Lösung in zwei Schichten 303
III. Die Abscheidung von amorphen Stoffen 304
IV. Die Gelbildung 305
V. Die Sichtbarkeit der Struktur der Gele 309
VI Das Gel bildet keine chemische Verbindung 310
VII. Die Überführung der Gele in Gele einer andern Flüssigkeit. Die Permeabilität 313
VIII. Die Auspreßbarkeit 314
IX. Die Austrocknung der Gele unter abnehmenden Dampfspannungen 315
X. Aufquellung der eingetrockneten Gele 317
XI. Die Gele, die wenig oder nicht wieder aufquellen 318
XII. Die Entstehung von mit Luft gefüllten Hohlräumen bei der Austrocknung 319
XIII. Differenz des Lichtbrechungsvermögens zwischen L_1 und L_2 . . 321
XIV. Zusammenfassung 322

G. Die Absorption. III 324

I. Die Hohlräume 324
1. Einleitung 324
2. Die Struktur 326
3. Die Zugspannungen, die bei der Entwässerung auftreten 327
4. Der Umschlag und das Entstehen der wasserleeren Räume nach dem Umschlag 329
5. Die Ausfüllung der wasserleeren Räume mit Wasser bei der Wiederwässerung auf $Z\alpha\uparrow$ und $Z\beta\uparrow$ 333
6. Die Erscheinung der austretenden Luftblasen bei dem Untertauchen unter Wasser 334
7. Die Volumenänderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung 337
8. Das Volumen der Hohlräume und der absorbierten Luft 339

Seite

9. Einfluß der Modifikationen der Gele 343
10. Die Hysteresis 345
11. Ist die Phasenregel zur Erklärung der Erscheinungen anwendbar? 346

II. Der Verlust des Absorptionsvermögens der Kolloide 347
1. Das Verschwinden der Hohlräume durch Erhitzung . . 347
2. Der Verlust des Absorptionsvermögens bei anderen Kolloiden 349

III. Umsetzung der kristallinischen Hydrate in amorphe Substanzen (Absorptionsverbindungen) 350
Zusammenstellung der Resultate 352

Tabellen 358

H. Die Isotherme des kolloiden Eisenoxyds bei 15°. (Die Absorption. IV) 370

I. Einleitung 370
II. Entwässerung 372
III. Die Kurve der Wiederwässerung Z↑ 378
IV. Die Kurve der Wiederentwässerung 378
V. Einfluß der Modifikation 380
VI. Modifikation bei der Entwässerung 381
VII. Modifikation durch die Zeit und durch Verbleiben unter Wasser 382
VIII. Zusammensetzung an der Zimmerluft 385
IX. Einfluß der Temperatur 389
X. Chemisches Hydrat von Fe_2O_3, kristallinisch 390
XI. Zusammenfassung 391

I. Die Absorption von HCl und KCl aus wässeriger Lösung durch kolloides Zinnoxyd. (Die Absorption. V) 393

I. Im allgemeinen 400
II. Absorption der Salzsäure 400
III. Absorption des Kaliumchlorids (Nitrats, Sulfats) 402

K. Die Absorption von Stoffen aus Lösungen. (Die Absorption. VI) 407

I. Einleitung 407
II. Teilung einer löslichen Substanz zwischen zwei flüchtigen Schichten 412
III. Teilung eines gelösten Stoffes zwischen dem absorbierenden Körper und der Lösung 413
IV. Absorption von Stoffen, die in kolloider Lösung (Solzustand) sind 418
V. Die Absorption von kristalloiden Stoffen aus homogenen Lösungen 419
VI. Die bei der Absorption wirksamen Faktoren 423
VII. Gang der Absorption gelöster Stoffe 431
VIII. Der Absorptionsfaktor (K). Die Absorptionskurven (C′, C″) . . 431
IX. Absorption aus einer Lösung von zwei Stoffen. Chemische Reaktionen dabei 441
X. Absorption aus Salzlösungen, wobei Hydrolyse hervorgebracht wird 445
XI. Verlust des Absorptionsvermögens durch Modifikation des Gewebebaues und durch Übergang in den kristallischen Zustand . 455

Seite

L. Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure. (Die Absorption. VII) 458

M. Absorptionsverbindungen von Hydrogelen, falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können. (Die Absorption. VIII) 473

Einleitung 473
I. Die Bereitung und Zusammensetzung des Sols 475
II. Das Fe_2O_3-Hydrosol und Barytlösung 479
III. Hydrosol von Fe_2O_3 mit starken Säuren 483
IV. Hydrosol von SiO_2 und Barytlösung 486

Anhang. Notiz über die Kristallform von $BaSiO_3$, $6H_2O$ 493

N. Über den Unterschied zwischen Hydraten und Hydrogelen und die Modifikation der Hydrogele (Zirkonsäure und Metazirkonsäure). (Die Absorption. IX) 495

I. Die Zirkonsäure 496
II. Die modifizierte Zirkonsäure (Metazirkonsäure) 508

O. Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der Hydrogele bei ihrer Entwässerung und Wiederwässerung. (Die Absorption. X) 518

I. Die Ent- und Wiederwässerung des frischen Gels A_1, namentlich nach dem Umschlag 519
II. Die Ent- und Wiederwässerung des Gels aus $SiCl_4$ bereitet . . 523
1. Der Umschlag 524
2. Vollendung des Umschlages 525
3. Das Aufhören der Verdampfung 525
4. Die Einschrumpfung des Gelvolums bei der Verdampfung 526
5. Der Stillstand in der Verdampfung 526
6. Die bleibende Trübheit 526
7. Die Mikroporen und Mikrokanälchen 526
8. Der Lauf der Entwässerungskurve 528
9. Die Umkehrbarkeit der Entwässerungskurve 529
10. Gang der Entwässerung 529
III. Entwässerungskurve eines alten Gels A_5 530
IV. Die Untersuchungen von F. Rinne und F. Cornu 533
V. Zusammenfassung 535

BOSTON MEDICAL
JUN 12 1918
LIBRARY

Jakob Maarten van Bemmelen.

3. Nov. 1830 bis 3. Nov. 1910.

„Sie sind nie ein beschränkter Fachmann gewesen, sondern haben immer Anteil genommen an den großen Fragen, deren Beantwortung der Endzweck all unsrer Forschung ist; die einzigen, deren Betrachtung unser Wissen zu Wissenschaft erhöht."
C. P. Tiele[1]) an J. M. van Bemmelen.

Ein Leben wie das von van Bemmelen kann in wenigen Seiten nicht nach seinem Wert skizziert werden. Das Folgende ist denn auch keine eigentliche Biographie, sondern hauptsächlich eine Aufzählung einer Anzahl Vorfälle, welche nur einen Blick werfen lassen auf das arbeitssame Leben unsres 80 jährigen Forschers. Es ist mir jedoch bekannt — aus einem Gespräch vor ziemlich lang vergangener Zeit — daß das jetzige Erscheinen einer ausführlichen Biographie von ihm nicht genehmigt werden würde. Nur die Vorfälle, welche van Bemmelen selber in einigen Publikationen niedergelegt hat und auch die, welche früher schon in Tageszeitungen usw. zur allgemeinen Kenntnis gelangt sind, habe ich hauptsächlich im folgenden zusammengestellt.

Van Bemmelen wurde am 3. November 1830 in Amelo geboren, wo sein Vater Rektor der lateinischen Schule war. Schon im selben Jahre siedelte er nach dem Tode seines Vaters nach Leiden über, wo er sich im September 1847 als Student einschreiben ließ.

Die anorganische und organische Chemie und die Pharmazie wurden damals gelesen von Prof. A. H. van der Boon Mesch, dem nur ein primitives Laboratorium zur Verfügung stand.[2]) Es bestand aus einem großen Zimmer mit einem Abzug, einigen Öfen, zwei kurzen Arbeitstischen für die Studenten und den Bänken für die Zuhörer der Vorlesungen. Außerdem waren noch zwei kleinere Zimmer da für die Instrumente usw. Van Bemmelens praktische Arbeit umfaßte hier nur „einige quantitative anorganische Bestimmungen" und er war offenbar sehr erfreut, als er 1852 die Assistentenstelle bekam im Laboratorium von Prof. P. J. van Kerckhoff in Groningen, der im vorhergehenden Jahre dort als Professor der Chemie angetreten war. Das neue Akademiegebäude war eben vollendet, und in einem der Flügel befand sich das chemische Laboratorium[3]), das ziemlich viel Raum umfaßte und das von van Kerckhoff mittels einer

[1]) Rektoratsrede, Leiden 1901.
[2]) Van Bemmelen, Chem. Weekblad 5, 275 (1908); W. P. Jorissen, Het Chemisch (thans anorganisch-chemisch) Laboratorium der Universiteit te Leiden van 1859—1909 en de chemische laboratoria dier Universiteit vóór dat tijdvak en zij, die er in doceerden; Leiden, 1909.
[3]) Levensschets van P. J. van Kerckhoff door J. M. van Bemmelen; Jaarb. d. Koninkl. Akademie v. Wetensch. 1879.

nicht unansehnlichen Geldsumme selbst verbessert und praktisch eingerichtet wurde. Auch eine Büchersammlung für die Studenten wurde angelegt, und als 1853 die städtische Gasfabrik eröffnet und das Laboratorium in reichlichem Maße mit Gasleitungen versehen wurde, konnte es für jene Zeit als vortrefflich betrachtet werden. Van Bemmelen fing dann auch munter an zu arbeiten unter van Kerckhoffs anregender Leitung. Die Untersuchungen über die Verbindungen von Glyzerin und Mannitane mit mehrbasischen Säuren[1]) und über die Zusammensetzung der untruchtbaren Bodenarten in der Provinz Groningen[1]) wurden auf dessen Anregung unternommen. Auch van Bemmelens Inauguraldissertation „de Cibotio Cumingii", mit welcher er im Jahre 1854 an der Universität Leiden die Doktorwürde erlangte, wurde dort abgefaßt. In dieser Arbeit wurden die Resultate seiner Untersuchungen über die Stoffe niedergelegt, welche mittels verschiedener Lösungsmittel aus den Haaren und dem Holze von „cibotium cumingii" extrahiert werden können, einer Pflanze aus Sumatra, bekannt als blutstillendes Mittel (penghawar djambi).[2])

Zwei Jahre später (Sept. 1856) wurde van Bemmelen zum Lehrer der Chemie und Physik an der „Akademie Minerva", eine Industrieschule in Groningen, ernannt. Er blieb dabei auch Universitätsassistent.

Bald jedoch bekam er die Stelle eines Lehrers an der Landwirtschaftlichen Schule in Groningen, und diese brachte ihn in nähere Beziehung zu der Landwirtschaft, die ihm für so Vieles verpflichtet ist. Seine „Beiträge zur Kenntnis der Tonböden in der Provinz Groningen", welche 1863 erschienen[3]), bearbeitete er im Auftrage einer Kommission für die Statistik dieser Provinz.

In dieser Zeit verheiratete er sich (31. August 1858) mit Fräulein Maria Boeke, die ihm während seines langen und glücklichen Ehelebens in hohem Maße auch eine geistige Stütze gewesen ist.

Indessen hatte er sich auch einen guten Namen auf dem Gebiete des Unterrichts erworben und so wurde er 1864 ernannt zum Direktor der Reichs „Hoogereburgerschool" (eine Art Realschule) in Groningen, welches Amt er fünf Jahre bekleidete.[4]) In diesem Zeitraum stellte er eine Untersuchung an über den Raubackerbau in den Niederlanden in Zusammenhang mit den bekannten Auffassungen Liebigs; auch wurden zahlreiche Bodenmuster des Seebusens Zuiderzee analysiert in Zusammenhang mit den Plänen, welche den südlichen Teil dieses Busens einzudeichen und leer zu pumpen zum Ziele hatten. In dieser Zeit wurden auch seine Untersuchungen über das Absorptionsvermögen der Ackererde geplant; erst 13 Jahre später konnte er die ersten Resultate publizieren.

1869 erfolgte seine Ernennung zum Direktor der Hoogereburgerschool in Arnhem. Auch hier verweilte er beinahe fünf Jahre. Vieles Interesse zeigte er für den Zustand der öffentlichen und privaten Schulen dieser

---

[1]) Siehe die Bibliographie.
[2]) Auch C. G. Wittsteins Vierteljahresschr. f. Pharm. 5, 321 (1885).
[3]) Siehe Bibliographie. Für alle im folgenden zitierten Arbeiten van Bemmelens sei hingewiesen auf diese Bibliographie.
[4]) Über diese Zeit teilte er (1904) viel Interessantes mit im „Gedenkboek" dieser Schule.

Stadt. Speziell die „Lufterfrischung" zog seine Aufmerksamkeit an, und er arbeitete in kurzer Zeit eine Idee L. C. Levoirs[1]) zu einem praktischen System aus, das in einer großen Anzahl von Schulen in den Niederlanden eingeführt wurde und noch jetzt befolgt wird.

Seine Hauptarbeit bezog sich jedoch auf die Analyse von Gewässern und die Untersuchung von Bodenarten. Die Wasseranalyse führte zu der Ausarbeitung seiner bekannten Methode der Salpetersäurebestimmung, seine Bodenanalysen zu der „Entdeckung" Bakhuis Roozebooms. Als er nämlich im Sommer 1873 viele Analysen des Bodens der eben trockengelegten Y-Polder zu machen hatte und er dazu Hilfe brauchte, schlug ihm sein Schwager Dr. J. D. Boeke, einen seiner Schüler, den 18jährigen H. W. Bakhuis Roozeboom vor. Die Bekanntschaft von wenigen Monaten war Veranlassung dazu, daß van Bemmelen fünf Jahre später — als er indessen Professor in Leiden geworden war — ihn aufforderte, dort sein Assistent zu werden. Das Resultat dieser Aufforderung für die Chemie ist bekannt.[2])

Als im Dezember 1873 eine ernste Krankheit van der Boon Mesch zwang, sein Professorat niederzulegen, wurden van Bemmelen und Franchimont für die anorganische und organische Chemie an der Leidener Universität berufen. Erstgenannter hielt am 25. April 1874 seine Antrittsrede über „die Chemie als Lehre des Stoffwechsels."

Von Bakhuis Roozeboom sind später[3]) die siebziger und achtziger Jahre im Laboratorium zu Leiden lebhaft skizziert worden. Er zeigte, wie van Bemmelens Kraft im wissenschaftlichen Sinne in Leiden sich zuerst entfalten konnte. Die Vorlesungen über anorganische Chemie, welche damals, auch im Auslande, meistens auf geringer Höhe standen, wurden von van Bemmelen wieder lebendig gemacht und in die Höhe gebracht dank seinem philosophisch angelegten Geiste. „Er gruppierte — sagt Rozeboom — das Material logisch, hob den Umfang und die Art unsrer Kenntnis der chemischen Erscheinungen scharf hervor und war sehr kritisch gestimmt gegenüber Theorien, welche im Auslande à tort et â travers verteidigt wurden, wie die Thermochemie von Berthelot und die Strukturchemie. Van Bemmelen erkannte, was gut darin war, bestritt jedoch in schärfster Weise alles nicht Erwiesene und Übertriebene und war also vorzüglich geeignet, um die jungen Männer, welche seinen Unterricht genossen, zu nüchternem Nachdenken zu bringen."

In Leiden setzte van Bemmelen seine landwirtschaftlichen Untersuchungen fort. In den ersten Jahren erschienen mehrere Rapporte über die vielen Bodenanalysen, welche er im Auftrag der Regierung und einiger Gesellschaften machte. Sie bezogen sich wieder auf Bodenmuster, gesammelt beim Bohren in der Zuiderzee, und auf Bodenarten einiger trocken gelegter Polder.

Aber überdies erschienen (1877 und 1878)[4]) zwei wichtige Abhandlungen

---

[1]) L. C. Levoir †, Chem. Weekblad 5, 278 (1908).

[2]) s.: J. M. van Bemmelen, „Het leven en de werken van H. W. Bakhuis Roozeboom in zijnen Leidschen tijd", Chem. Weekblad 4, 285 (1907). J. M. van Bemmelen, W. P. Jorissen und W. E. Ringer, Ber. deutsch. chem. Ges. 40, Heft 19 (1907).

[3]) „In memoriam Lobry de Bruyn", Chem. Weekblad 1, 958 (1904).

[4]) Landwirtsch. Versuchsstat. 21, 135; 23, 265.

über das Absorptionsvermögen der Ackererde. Diese und die 1888 erschienene dritte Abhandlung[1]) veranlaßten P. Ehrenberg[2]) noch vor kurzem van Bemmelen als „einen Autor, den die Agrikulturchemie mit Stolz zu den ihrigen zählen kann", zu bezeichnen. Diese Untersuchungen brachten ihn zu einer näheren experimentellen Erforschung der Kolloide, und hier betrat er ein Untersuchungsgebiet, das seinen Ruf begründet hat. Es hieße Eulen nach Athen tragen, wenn ich die Verdienste van Bemmelens, des „Altmeisters der Kolloidforschung" — wie er von mehreren Seiten genannt worden ist[3]) — auf diesem Gebiete wiederzugeben versuchen würde. Der Neudruck seiner Kolloid-Abhandlungen in diesem Bande[4]) zeigt genügend, wie hoch man ihn schätzt.

Wiewohl vertieft in seine eignen Untersuchungen, hatte er doch ein offnes Auge für die seiner Schüler, speziell die seines Assistenten Bakhuis Roozeboom. Diesem gab er seit 1880 so viel wie möglich Gelegenheit zu wissenschaftlicher Arbeit, indem er ihn seiner Tätigkeit als Vorlesungsassistent fast ganz entledigte. Er teilte Roozebooms Resultate in der Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam mit (deren Mitglied er seit 1873 war) und brachte ihn dadurch in Kontakt mit van der Waals, der Roozebooms Untersuchungen, indem er ihn auf die Gibbsschen Arbeiten hinwies, eine feste Richtung gab. Van Bemmelen unterstützte Roozeboom auf mehrfache Weise; so gelang es ihm 1890, daß für seinen schon bekannten Schüler ein Lektorat für physikalische Chemie an der Universität gegründet wurde. Und es ist ihm eine sehr große Genugtuung gewesen, als Roozeboom 1896 zum Professor an die Universität von Amsterdam berufen wurde.

Von seinen andern Schülern hat er u. a. speziell Schreinemakers gefördert. Auf seinen Vorschlag wurde diesem die Doktorwürde „honoris causa" verliehen, wurde er, als Roozebooms Nachfolger, Lektor und gewiß ist es die Krone von van Bemmelens Arbeit gewesen, daß er seinen trefflichen Schüler als seinen Nachfolger,[5]) hat begrüßen können.

Es war van Bemmelen nicht genug, ein Führer zu sein auf wissenschaftlichem Gebiet und eine Stütze für seine Schüler. Seine Bodenuntersuchungen hatten schon gezeigt, wieviel er sich auch für die Praxis interessierte. Sein Interesse für praktischen Unterricht gehört wohl auch zu derselben Neigung. Nur fünf Jahre war er Professor in Leiden, als er schon ernannt wurde in die Verwaltung des 1785 errichteten Vereins „Mathesis Scientiarum Genitrix", welcher „die intellektuelle Erziehung von Jünglingen aus dem betriebsamen Bürger-, Handwerker- und Arbeiterstand" beabsichtigte. Er bekleidet diesen Posten schon 31 Jahre, darunter neunmal als Vorsitzender. Mehrere seiner Jahresberichte über den Zustand des Vereins enthalten interessante historische Mitteilungen. Von 1882 bis 1891 bekleidete er über-

[1]) Ibid. 35, 69 (1888).
[2]) Kolloid-Zeitschr. 5, 193 (1909).
[3]) u. a. von Arthur Müller, der ihm seine „Allgemeine Chemie der Kolloide" widmete.
[4]) Und die vielen Hinweise auf van Bemmelens Arbeiten in den Abhandlungen, aufgenommen im „Gedenkboek-van Bemmelen", das zu gleicher Zeit in Holland erscheint.
[5]) Sept. 1901.

dies die Stelle eines Vorsitzenden in der Verwaltung der „Praktischen Ambachtsschule", deren Ehrenmitglied er jetzt ist. Beide Schulen sind ihm zu sehr vielem Dank verpflichtet. Zugefügt sei hier noch, daß er 31 Jahre Mitglied des städtischen Schulkomitees war.

In seiner Rektoratsrede (1889) hatte van Bemmelen schon hingewiesen auf die große Bedeutung, welche der Besitz eines eigenen Kapitals für die Universitäten haben würde. Im folgenden Jahre wurde von ihm und anderen der Verein „Leidsch Universiteitsfonds" gestiftet. Dieser Universitätsfonds hat u. a. schon manchen Privatdozenten und Studenten und manche Untersuchungen und Herausgabe wissenschaftlicher Werke unterstützt. Van Bemmelen ist bis heute dessen eifriger Sekretär und kräftige Stütze gewesen. Und als er am 25. April 1899 den 25. Jahrestag seines Antritts als Professor begehen konnte, hat er die ansehnliche Geldsumme, welche von seinen Freunden und Schülern zusammengebracht worden war, in die Kasse dieses Vereins gegeben.

Daß van Bemmelen auch auf dem Gebiete der Geologie ein erfolgreicher Forscher war, zeigen nicht nur seine Studien über den Ackerboden in den Niederlanden und Niederl. Indien, sondern an erster Stelle seine Untersuchungen über den Meeresschlick und die sauren Böden im Niederländischen Alluvium, über die Eisenverbindungen in und unter Mooren, über die Verwitterung der Silikatgesteine und endlich über die „Terpen". Daß die Geologie der Niederlande große Verpflichtungen ihm gegenüber hat, braucht nicht weiter betont zu werden, und es wundert dann auch nicht, daß er 1887 einen Sitz in der Geologischen Kommission der „Koninlijke Akademie van Wetenschapen" erhielt und fünf Jahre später zum Sekretär dieser Kommission ernannt wurde.

Wünscht man van Bemmelens Werk, das in obenstehender Skizze nur unvollkommen behandelt werden konnte, näher kennen zu lernen; die in vorliegendem Buche gesammelten Abhandlungen auf kolloidchemischem Gebiete geben dazu an erster Stelle Gelegenheit und die Bibliographie erlaubt den Weg zu seinen anderen Arbeiten leicht zu finden.

Wünscht man über van Bemmelens Persönlichkeit Näheres zu erfahren, so wende man sich an seine Freunde. Er hat deren viele in allen Ständen und von jedem Alter.

Leiden, Aug. 1910.

W. P. Jorissen.

Bibliographie.[1])

1854. Dissertatio chymica inauguralis de Cibotio Cumingii, Lugd. Bat., 1854; auch Wittsteins Vierteljahresschr. f. Pharm. 5, 321 (1855).

1856. Über die Einwirkung der Bernsteinsäure und Citronensäure auf Glycerin. Journ. f. prakt. Chem. 69, 84 (1856).

mit C. H. van Ankum: Onderzoek naar eene arsenikvergiftiging. Haaxmans Tijdschr. v. wetensch. pharm. (2) 3, 289 (1856).

1859. Over de verhouding van glycerine, mannitane en glucose tegenover twee- en driebasische zuren. G. J. Mulder, Scheik. Verhand. en Onderz. II, 1 (1859).

mit J. D. Boeke: De verbetering der zure gronden in den Haarlemmermeer. De Boerengoudmijn 1859, 4.

1863. Eenige hoofdstukken der nieuwe scheikunde geschetst naar aanleiding van de scheikundige brieven van Justus von Liebig; Groningen, J. Oomkens, 315 s. (I. Ozon. II. Gisting, rotting, vertering. III. Bereiding van organische stoffen uit de grondstoffen. IV. Generatio spontanea. V. Constitutie der organische verbindingen. VI. Voeding en ademhaling). Zugefügt an seine holländische Übersetzung von Liebigs Chemische Briefe. (Groningen, J. Oomkens.)

Bouwstoffen tot de kennis van de kleigronden in de provincie Groningen. G. J. Mulder, Scheik. Verhand. en Onderz. III, 2, 1 (1863).

1864. Over de zamenstelling en den aard der grondsoorten, die voor de meekrapcultuur geschikt zijn. Tijdschrift van Nijverheid 5, 195.

Besprechung von: Th. Fetschers „Wenken aan landbouwers en veehouders gegrond op wetenschap en ervaring". Nieuwe Boerengoudmijn 1, No. 8.

Analyse van een kalksteen uit Oding en uit Winterswijk. G. J. Mulder, Scheik. Verhand. en Onderz. III, 174 (1864).

1865. Roofbouw in Nederland. Tijdschr. v. Volksvlijt 2, 1.

1866. Bodenuntersuchungen in den Niederlanden. Landwirtsch. Versuchsstat. 8, 255 (1866).

[1]) Nicht erwähnt sind hier die Berichte, welche Prof. van Bemmelen mitteilte in den Sitzungen der „Koninklijke Akademie van Wetenschappen" zu Amsterdam, als Sekretär der „Commissie voor Geologisch Onderzoek van Nederland", die Berichte betreffend an die Akademie angebotene Abhandlungen und dergleichen Mitteilungen.

1867. Scheikundig onderzoek der monsters aarde uit de Zuiderzee, verzameld door Stieltjes en Beyerinck. Bericht an die „Ned. Maatsch. v. Grondcrediet"; aufgenommen in die Sammlung von offiziellen Akten betreffend des Auspumpens des südlichen Teils der „Zuiderzee", S. 251—265.

1868. Scheikundig onderzoek van terpaarde. Verslag XXIIe Landhuishoudk. congres Roermond 1868 (erschienen 1869), 1; Nieuwe Boerengoudmijn 6, N. 19.

Afvoer van faecale stoffen volgens het stelsel van Liernur. De Economist 1868.

1869. Landbouwonderwijs; een antwoord aan den Heer Geertsema. Landbouwcourant, 9 en 23 Dec. 1869.

1870. Toestand der openbare en bijzondere scholen in Arnhem; G. W. van der Wiel & Co.

1871. Luchtverversching in schoolgebouwen. De Schoolbode 1871, 385, 465.

De hoogeveenen en het veenbranden. De Gids 1871, II, 281.

1872. Proefstations. Verslag XXVIe Landhuishoudkundig Congres Utrecht 1872.

Besprechung von Cahours-Riche, Scheikunde voor dames, ten dienste van H. B. Scholen voor meisjes (übersetzt von Menalda van Schouwenburg). Isis I, No. 24.

Bestimmungen der im Brunnenwasser vorhandenen Salpetersäure durch Indigo. Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 136 (1872); Maandblad v. Natuurwetensch. 1872, 1.

1873. Bepaling van koolzuur in welwaters. Maandbl. v. Natuurwetensch. 3, 97 (1873).

Bepaling van ammonia in drinkwaters in verband met de vraag, of bij destillatie van water in aanraking met de lucht ammonia wordt gevormd. Ibid. 3, 111.

1874. Oorzaken der nadeelige gevolgen van eene overstrooming van bouw- en weilanden door zoutwater. Beilage in J. P. Kosters Buch: „De provincie Groningen en hare defensie in de laatste twee eeuwen" (Groningen, Hoitsema, 1874).

Bouwstoffen tot de kennis van het welwater en van de aardlagen in de gemeente Arnhem; herausgegeben vom „Geneeskundig Staatstoezicht van Gelderland en Utrecht."

Uitkomsten van de toestellen ter luchtverversching der openbare scholen te Amsterdam en Enschedee. Schoolbode 1874.

De scheikunde als leer der stofwisseling. Redevoering ter aanvaarding van het hoogleeraarsambt in de faculteit der wis- en natuurkunde aan de Hoogeschool te Leiden (25 April 1874).

1877. Landbouwkundig onderzoek naar de samenstelling der monsters aarde, verzameld bij de boringen in de Zuiderzee (1875) door den ingenieur P. Havelaar op last van den Minister van Binnenlandsche Zaken, en over de grondlagen in de Zuiderzee (zuidelijk gedeelte); Beilage V zum Gesetzentwurf „Bedijking en droogmaking van het zuidelijk gedeelte der Zuiderzee", eingereicht an die „Tweede Kamer der Staten-Generaal"

vom Minister Heemskerk in der Sitzung 1876—'77. Siehe auch das Archiv der „Geol. Comm. Kon. Akad. v. Wetensch."

Das Absorptionsvermögen der Ackererde. Landw. Versuchstat. **21**, 135, (1877).

Verslag betreffende den toestand der inrichtingen tot luchtverversching in lagere scholen te Leiden, gedruckt bei Hooiberg, Leiden.

Landbouwscheikundig onderzoek van den droogemalen Legmeerpolder. Bericht an die „Maatschappij tot droogmaking der Legmeerplassen"; gedruckt bei Ellerman, Harms & Cie, Amsterdam.

De genezing der overstroomde landen in de Provincie Groningen. Landbouwcourant 7 Juli 1877.

1878. Das Absorptionsvermögen der Ackererde. Ber. deutsch. chem. Ges. **11**, 2228 (1878); Landwirtsch. Vers. Stat. **23**, 265 (1878); Kon. Akad. v. Wetensch. 24 Febr. 1877.

Landbouwscheikundig onderzoek der drooggemalen Ypolders (1873 bis 1878). Acht Abhandlungen eingereicht an das „Bestuur der Amsterdamsche Kanaalmaatschappij"; mit Analysen, Profilen und Karten gedruckt bei B. van der Land. Siehe auch das Archiv der „Geol. Comm. Kon. Akad. v. Wetensch."

Het vloeibaar maken van lucht en van de permanente gassen. Tijdspiegel 1878, 275.

1879. Über den Zustand der Alkaliphosphate in wässeriger Lösung. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1675 (1879).

mit P. H. B. Ingenhoes, Über das Bestehen von Doppelsalzen in Lösungen (Bariumacetonitrat, Kalziumacetochlorür und Bariumformionitrat). Ibid. **12**, 1678.

Levensbericht van P. J. van Kerckhoff. Jaarb. Kon. Akad. v. Wetensch. 1879.

1880. La composition des hydrates des dioxydes du silicium, de l'étain et du manganèse, Arch. néerl. **15**, 321 (1880); Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **13**, 1466 (1880).

Nieuwe mededeeling omtrent luchtverversching op scholen. Schoolbode 1880.

Landbouwscheikundig onderzoek van de aardmonsters uit het Wieringermeer door boring verkregen. Bericht an die „Commissie uit de Waterschappen ter voorbereiding van de indijking"; Leiden, E. J. Brill, 1880. Siehe auch das Archiv der „Geol. Comm. Kon. Akad. v. Wetensch."

1881. mit N. W. Posthumus: Geol. Atlas van Nederland; Amsterdam, C. L. Brinkman.

Die Verbindungen einiger festen Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien. Journ. f. prakt. Chem. (2) **23**, 324, 379 (1881); Arch. néerl. **15**, 407 (1880); Kon. Akad. v. Wetensch. 28 Juni 1879, 29 Mai 1880.

1882. Das Hydrogel und das Hydrat des Berylloxyds und des Magnesiumoxyds. Journ. f. prakt. Chem. (2) **26**, 227 (1882); Kon. Akad. v. Wetensch. 24 Sept. 1881.

Verslag aan de Kon. Akad. van Wetensch. in zake de lijkverbranding (van de minderheid der Commissie). Versl. en meded. Kon. Akad. v. Wetensch. (2) **18**, 212.

Redevoering op de algemeene vergadering van het Genootschap „Mathesis Scientiarium Genitrix" te Leiden.[1])

1883. Eisengehalt der Leber in einem Falle von Leukaemie. Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, 479 (1883).

Het bezinken van klei in zoutwater. Kon. Akad. v. Wetensch. 24 Nov. 1883.

Toespraak bij de inwijding der praktische ambachtsschool te Leiden (2 Juli 1883), gedruckt bei J. J. Groen, Leiden.

1885. De opleiding der aanstaande studenten in de Geneeskunde aan de Gymnasien en Hoogere Burgerscholen. Ber. en meded. van de Ver. v. leeraren aan Inrichtingen van M. O.; Leeuwarden 1885.

1886. Bijdragen tot de kennis van den alluvialen bodem in Nederland. I: De bodem van het voormalige I J. II: De samenstelling van de nieuwe zeeklei in het IJ en de Zuiderzee. III: De samenstelling en vorming van de zure gronden in het Nederlandsch alluvium. Verhand. Kon. Akad. v. Wetensch. 25 (1886); Rec. trav. chim. Pays-Bas 5 199 (1886).

De vermoedelijke vruchtbaarheid van den Vinkeveen-Proostdy-Polder na de ontvening en droogmaking (met analysen van het veen). Prov. Verslag der Gedeputeerde Staten van Utrecht, 1886.

1887. Notice sur l'oxyde de ermanium. Rec. trav. chim. 6, 205 (1887); Kon. Akad. v. Wetensch. 29 April 1887.

De droogmaking der Zuiderzee. Tijdschr. v. Nijverheid (4) 11, 325.

Explosion d'un tube contenant des cristaux de sulfate de protoxyde de chrome. Rec. trav. chim 6, 202.

1888. Über die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde. Landw. Vers. Stat. 35, 69.

Sur la nature des colloïdes et leur teneur en eau. Rec. trav. chim. 7, 37 (1888).

L'hydrogel de l'acide silicique. Ibid. 7, 69.

Le colloïde d'alumine et l'hydrate d'alumine. Ibid. 7, 75.

Les colloïdes de l'oxyde stannique. Ibid. 7, 87.

Sur le colloïde de l'oxyde ferrique. Ibid. 7, 106.

Sur le colloïde de l'oxyde chromique. Ibid. 7, 114.

1889. De nieuwe richting in de Anorganische Chemie. Redevoering uitgesproken op den 314den verjaardag der Universiteit te Leiden.

Verslag van de lotgevallen der Universiteit in het afgeloopen jaar, uitgebracht den 17. September 1889 bij het overdragen der waardigheid van Rector Magnificus.

1890. Die Zusammensetzung des Meeresschlicks in den neuen Alluvien des Zuiderzee (Niederlande). Landw. Vers. Stat. 37, 239.

Die Zusammensetzung des vulkanischen Bodens in Deli (Sumatra) und in Malang (Java), und des Fluß-Tonbodens in Rembang (Java), welche für die Tabakskultur benutzt werden. Ibid. 37, 257; Kon. Akad. v. Wetensch. 25 Jan. 1890.

Über die Bestimmung des Wassers, des Humus, des Schwefels, der

[1]) Auch in den allgemeinen Sammlungen von 1890, 1891, 1893, 1896, 1898, 1900, 1902 und 1905 sind von Prof. van Bemmelen Reden ausgesprochen worden.

in den kolloiden Silikaten gebundenen Kieselsäure, und des Mangans, im Ackerboden. Landw. Vers. Stat. 37, 277.

Die Zusammensetzung der Ackererde, nach Anleitung der in den vorigen Abhandlungen mitgeteilten Analysen von gewöhnlichen und vulkanischen Tonböden. Ibid. 37, 347.

Über die Ursachen der Fruchtbarkeit des Urwaldbodens in Deli (Sumatra) und Java für die Tabakskultur, und der Abnahme dieser Fruchtbarkeit. Ibid. 37, 374.

Über die Zusammensetzung der Asche der Tabaksblätter in Beziehung zu ihrer guten oder schlechten Qualität, insbesondere ihrer Brennbarkeit. Ibid. 37, 409.

Beurteilung (zusammen mit J. W. Gunning und R. S. Tjaden Modderman) von Antworten auf eine Preisfrage des „Genootschap tot bevordering van natuur-, genees- en heelkunde." Handelingen 1890.

1892. mit E. A. Klobbie: Über das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd, das kristallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 46, 479 (1892); Arch. néerl. 29, 413 (1896); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 27 Febr. 1892.

1894. Der Hydrogel und das kristallinische Hydrat des Kupferoxyds. Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 466 (1894); Arch. néerl. 30, 1 (1897); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 28 Jan. 1893.

1895. Der Teilungskoëffizient bei Absorptionen aus Lösungen durch feste Stoffe. Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 331 (1895); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 27 Juni 1896.

1896. Over de samenstelling, het voorkomen, en de vorming van Sideroze (witte klien) en van Vivianiet in de onderste darglaag der hoogvenen van Zuidoost Drenthe. Verhand. Kon. Akad. van Wetensch. 1e sectie, III, No. 1; Arch. néerl. 30, 25 (1897).

1897. Die Absorption I: Das Wasser in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 233 (1897); Kon. Akad. v. Wetensch. 26 Nov. 1892, 29. Juni 1895.

Der Gehalt an Fluorcalcium eines fossilen Elefantenknochens aus der Tertiärzeit. Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 84 (1897); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 27 Juni 1896; Arch. néerl. (2) 3, 230 (1900).

Die Absorption. Anhäufung von Fluorcalcium, Kalk, Phosphaten in fossilen Knochen. Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 90 (1897); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 5, 335 (1897); Arch. néerl. (2) 3, 236 (1900).

1898. Die Absorption II: Die Bildung der Gele und ihre Structur. Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 14 (1898).

Die Absorption III: A. Die Hohlräume, die bei der Entwässerung der Hydrogele von SiO_2 entstehen. B. Der Verlust des Absorptionsvermögens der Kolloide. C. Die Umsetzung von kristallinischen Hydraten in amorphen Substanzen (Absorptionsverbindungen). Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 98 (1898).

Toespraak op de algemeene vergadering der Electrotechnische Vereeniging op 5 April 1898, in het Physisch Laboratorium der Universiteit te Leiden, over de historie van het onderwijs aan „Mathesis Scientiarum Genitrix".

1899. Die Absorption IV: Die Isotherme des kolloiden Eisenoxyds bei 15°. Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 185 (1899); Versl. Kon. Akad. van Wetensch. 26 Jan. 1899.

1900. mit C. Hoitsema en E. A. Klobbie: Über das Vorkommen, die Zusammensetzung und die Bildung von Eisenanhäufungen in und unter Mooren. Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 313 (1900); Arch. néerl. (2) 4, 19 (1901).

mit E. A. Klobbie: Die Absorption V. Die Absorption von HCl und KCl aus wässeriger Lösung durch kolloides Zinnoxyd. Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 111, (1900).

Die Absorption VI: Die Absorption von Stoffen aus Lösungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 321 (1900).

1901. De chemische samenstelling van 2 monsters Loess. Verhand. Kon. Akad. v. Wetensch. 2e sectie, VII, No. 3.

Bijdrage tot de wetenschappelijke Biographie van G. J. Mulder. Historisch kritische beschouwing van zijn werk: „Scheikunde der bouwbare aarde". Verhand. d. Kon. Akad. v. Wetensch. 7, sectie 1, No. 7; Landbouwk. Tijdschr. 1901, 393.

mit G. Reinders: Twee nieuwe vindplaatsen van moerasijzersteen in en onder veen. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 9, 406 (1901).

1902. Die Absorption VII: Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 265 (1902); Arch. néerl. (2) 6, 607 (1901).

1903. Die Absorption VIII: Absorptionsverbindungen von Hydrogelen, falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können. Zeitschr. f. anorg. Chem. 36, 380 (1903); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 27 Juni 1903.

1903. Lebensbericht von Dr. J. D. Boeke, Directeur der Rijks Hoogere Burgerschool te Alkmaar. Tijdschr. v. toegep. scheik. en hyg. VI, 289.

Untersuchung des Wassers von Ajer Panas auf Saparoea und von Gassit auf Buru (in „Over de Molukken" van K. Martin).

Onderzoek van eenige grondsoorten uit Suriname. Alluviale klei en Lateriet. Landbouwk. Tijdschr. 1903, 315.

mit P. A. Meerburg und U. Huber Noodt: Das System $SbCl_3$—HCl—H_2O. Zeitschr. f. anorg. Chem. 33, 272 (1903).

1904. Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton-, Vulkanischen und Laterit-Böden. Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 265; Arch. néerl. (2) 10, 207 (1905); Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 13, 351 (1904).

Die Absorption von Wasser durch Ton. Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 314 (1904); Arch. néerl. (2) 10, 266 (1905).

1905. Die Metazinnsäure und Metazirkonsäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. 45, 83 (1905).

Herinneringen uit den tijd van mijn Directeurschap van de Rijkshoogere Burgerschool in de jaren 1864—1869. Im „Gedenkboek der School"; bei der zweiten Zusammenkunft der ehemaligen Schüler, Juli 1904; Groningen, G. A. Evers, 1905.

1906. Die Absorption IX: Über den Unterschied zwischen Hydraten und Hydrogelen und die Modifikationen der Hydrogele (Zirkonsäure und Metazirkonsäure). Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 125 (1906).

Besprechung von R. Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide." Chem. Weekblad **3**, 209 (1906).

Leblanc en Dizé. Chem. Weekbl. **3**, 633 (1906).

1907. Beschouwingen over het tegenwoording standpunt onzer kennis van de terpen, Leiden, Ed. Ydo, 1907.

Leblanc en Dizé. Chem. Weekbl. **4**, 133 (1907).

Het leven en de werken van H. W. Bakhuis Roozeboom in zijnen Leidschen tijd. Chem. Weekbl. **4**, 249 (1907).

mit W. P. Jorissen und W. E. Ringer: H. W. Bakhuis Roozeboom. Nachruf. Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, Heft 19.

1908. Nähere Betrachtungen über die von G. Tschermak angenommenen Kieselsäuren. Zeitschr. f. anorg. Chem. **59**, 225 (1908); Chem. Weekbl. **5**, 567 (1908); Arch. néerl. (2) **14**, 222 (1909).

L. C. Levoir †. Chem. Weebl. **5**, 275 (1908).

1909. Die Absorption X: Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der Hydrogele bei ihrer Entwässerung und Wiederwässerung. Zeitschr. f. anorg. Chem. **62**, 1 (1909); Chem. Weekbl. **6**, 199, 254 (1909).

Einige Seiten in: W. P. Jorissen, „Het Chemisch (thans anorganisch-chemisch) Laboratorium der Universiteit te Leiden van 1859 tot 1909 en de chemische laboratoria dier Universiteit vóór dat tijdvak en zij, die er in doceerden, Leiden, A. W. Sythoffs Uitgeversmaatsch. 1909".

Aanteekening omtrent de daling van den Nederl. bodem. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **18**, 407 (1909).

1910. Die verschiedenen Arten der Verwitterung der Silikatgesteine in der Erdringe. Zeitschr. f. anorg. Chem. **66**, 322, (1910); Chem. Weekblad **6**, 947 (1909); **7**, 326 (1910).

Over de plasticiteit der kleigronden. Chem. Weekblad **7**, 793 (1910).

W. P. Jorissen.

A. Über die Natur der Kolloide und ihren Wassergehalt.[1]

(Deutsch von Dr. J. Donau, Graz.)

Die Mitteilung der Herren Carnelley und J. Walker in der Zeitschrift „Journal of the chemical Society" **302** 59—102 (Januar 1888) über die Entwässerung der Metallhydroxyde durch die Hitze veranlaßt mich, meine Versuche und Ansichten über die Metallhydroxyde besonders aus dem Grunde früher, als ich ursprünglich die Absicht hatte, zu veröffentlichen, weil sie von denen jener abweichen, indem die genannten Forscher weder den Zustand (ob kolloid oder kristalloid), in dem sich die Hydrate befanden, noch den Dampfdruck des Wassers während der Entwässerung berücksichtigt haben.

Es scheint mir, daß man im allgemeinen die kolloiden Verbindungen der Oxyde und Salze mit Wasser nicht genügend von den kolloiden Hydraten unterscheidet. Die ersteren sind labile Körper mit unbestimmter Zusammensetzung; die letzteren sind wahre chemische Verbindungen.

In den Handbüchern der Chemie und manchmal noch in Abhandlungen der jüngsten Zeit erscheinen diese Verbindungen von unbestimmter Zusammensetzung mit chemischen Formeln behaftet, als ob die sie zusammensetzenden Atome oder Moleküle in einem einfachen Verhältnis zueinander stünden und sie zur Klasse der gewöhnlichen chemischen Verbindungen gehörten.

Dies betrifft auch eine große Gruppe von Körpern, welche man als Absorptionsverbindungen bezeichnen könnte; man begegnet ihnen insbesondere, wenn die kolloiden Substanzen mit den Lösungen einer Säure, Base, eines Salzes u. dgl. behandelt werden.

Die Annahme von unbestimmten Verbindungen ist seit der Verdrängung der Bertholletschen Ansichten durch die Daltonsche Atomtheorie aufgegeben worden. Man hat nur solche chemische Verbindungen untersucht und angenommen, deren Atome oder Moleküle zueinander in einem einfachen Verhältnisse standen. Gay-Lussac

[1]) Rec. de trav. chim. d. Pays Bas. 7, 37—118 (1888).

hatte jedoch weitergehende Ansichten. Im Jahre 1808 schloß er aus seinen Untersuchungen[1]), daß: „Les substances gazeuses se combinent toujours dans les rapports les plus simples, selon la loi de Mr. Dalton; seulement à l'état gazeux les substances presentent des lois regulières"; er fügte aber noch hinzu: „Berthollet pense que les combinaisons se font d'une manière continue, par exemple: les sulfates acides, les alliages, le verre, mélanges de divers liquides," und er (Berthollet) glaube, daß „la force qui produit les combinaisons chimiques est identique avec celle qui produit les dissolutions."

Gay-Lussac verwirft diese Meinung nicht, indem er sagt: „Il est aisé de concilier les théories de Dalton et de Berthollet," „il faut admettre que l'action chimique s'exerce indefiniment d'une manière continue entre les molecules, quelque soient leur nombre et leur rapport; on peut obtenir des composés à proportions très variables." Wenn eine Verbindung mit bestimmten Verhältnissen entsteht, dann: „l'action chimique s'exerce plus puissamment." Die Substanzen wirken mit ihren Massen aufeinander und bilden sehr verschiedene Verbindungen, „à moins que les proportions ne soient déterminées par des circonstances particulières."

Desgleichen ist Avogadro[2]) nicht gewillt, seine unbestimmten Verbindungen aufzugeben. „Le rapprochement," sagt er, „des molécules dans les corps solides et liquides ne laissant plus entre les molecules intégrantes que des distances de même ordre que celles des molécules élémentaires, peut donner lieu à des rapports plus compliqués, et même à des combinaisons en toutes proportions, mais ces combinaisons sont d'un autre genre, et cette distinction peut servir à concilier les idées de Mr. Berthollet avec la théorie des proportions fixes."

Diese Annahme einer Verbindung mit verschiedenen Verhältnissen ist verlassen worden. Wenn man Verbindungen antraf, von denen man eine große Anzahl mit verschiedenen Verhältnissen herstellen konnte, nahm man einfach sehr komplizierte Formeln an oder man begnügte sich mit der prozentischen Zusammensetzung. Es gibt zahlreiche Beispiele hierfür. Ich nehme nur die zahlreichen Hydrate von

$$Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, SiO_2, TiO_2, SnO_2,$$

viele basische oder saure Salze, kolloide Silikate, — ja selbst verhältnismäßig einfache Stoffe wie die bei niedriger Temperatur bereiteten Schwefelverbindungen des Phosphors.

---

[1]) Mem. Société d'Arcueil II, 207.

[2]) J. d. Phys. par de la Méthérie 73, 58—76 (1811).

Was die Verbindungen anbelangt, welche durch Absorption entstehen, so hat man sich um diese bisher nicht gekümmert.

Ich will mich für den Augenblick auf einige Oxydhydrate im kolloiden und kristalloiden Zustand beschränken. Indessen scheint mir eine vorläufige kurze Übersicht über die Natur und die Eigenschaften der Kolloide wünschenswert. —

Der kolloide Zustand ist ein besonderer Zustand der Stoffe. Er ist den meisten organischen Körpern in der Natur eigen. Ebenso können im allgemeinen die unorganischen Stoffe, sowohl Elemente wie ihre Verbindungen, als Kolloide auftreten. Mehrere Verbindungen, wie die Oxyde des Eisens, Aluminiums, Chroms, Siliziums, Titans usw., erhält man auf nassem Wege nur im kolloiden Zustand, ohne daß man immer imstande wäre, sie in kristallinische Hydrate umzuwandeln; wie dies bei den Hydraten des Aluminiums und des Zinks der Fall ist.

Die Kolloide können sich in irgendeiner Flüssigkeit aufgelöst befinden, oder sich auch von dieser wie eine gallertartige Substanz absondern. Im gelösten Zustand betrachtet sie Graham[1]) als Mischungen gleich einer Flüssigkeit in einer andern. Er hat gezeigt, daß man die wässerige Lösung eines Kolloids in eine alkoholische oder glyzerinische verwandeln kann, die er dann mit den Worten Hydrosol, Alkosol, Glyzerosol des Kolloids bezeichnet. Diese Umwandlung geschieht durch den Ersatz einer Flüssigkeit durch eine andre vermittels der Dialyse. Diese Annahme Grahams scheint mir sehr plausibel, weil sich das Kolloid von der Flüssigkeit wie eine noch fast flüssige Gallerte absondern kann, welche eine große Menge dieser Flüssigkeit enthält und sich von neuem lösen kann.

Man kennt Kolloide, welche in Wasser oder einer andern Flüssigkeit nur wenig löslich sind (wie die Kieselsäure) und wieder andre, die leicht löslich sind (die Metawolframsäure). Seit durch die Untersuchungen von M. Alexejew[2]) dargetan wurde, daß die gegenseitige Lösung zweier Flüssigkeiten von der Temperatur abhängt und daß es eine Temperatur gibt, bei welcher zwei Lösungen in jedem Verhältnis mischbar sind, erscheint es mir wahrscheinlich, daß die Lösung eines (noch halbflüssigen) Kolloides in irgendeiner Flüssigkeit ein ähnliches Gesetz befolgt.

Daß die in Lösung befindlichen Kolloide mit den Molekülen des

[1]) Ann. Ch. et Phys. 3, 121 (1864).
[2]) Wied. Ann. 28, 305 (1886).

Lösungsmittels Komplexe von besonderer Anordnung bilden, scheint aus der Tatsache hervorzugehen, daß sie gewisse organische Membranen nicht passieren können.

Die Lösung eines Kolloids in irgendeiner Flüssigkeit kann stabil oder labil sein. Im allgemeinen ist sie opalisierend. Wenn das Kolloid die Neigung besitzt, sich in Form einer Gallerte von der Flüssigkeit abzusondern, so wird die Lösung schleimig, manchmal ölig. Es ist nicht bekannt, unter welchen Bedingungen die Lösungen instabil sind, wie lange sie aufbewahrt, oder selbst erwärmt und verdampft werden können, ohne zu koagulieren. Oft erhält man labile Lösungen, z. B. Oxyde des Siliziums, Eisens, Aluminiums, Sulfide des Arsens, Antimons, Kupfers, welche sich wie übersättigte Lösungen verhalten. Eine geringe Kraft genügt dann, um einen mehr stabilen Zustand, das ist die Koagulation des Kolloides unter Freiwerden von Wärme, hervorzurufen. Man kann hier eine Regel von R. Helmholtz[1]) anwenden: ein chemisches System befindet sich nur dann im stabilen Gleichgewicht, wenn seine freie Energie bei der herrschenden Temperatur den geringstmöglichen Wert angenommen hat. Solange dies nicht der Fall ist, können die Prozesse spontan vor sich gehen. Doch kommt es manchmal infolge kleiner uns unbekannter Kräfte zu einer Stockung. Wenn diese minimalen Widerstände überwunden sind, wird der labile Zustand ausgelöst.

Aus diesem Grunde vielleicht kann die Koagulation oft von selbst eintreten oder leicht bewirkt oder aber verhindert werden.

Wenn sich ein Kolloid aus einer Lösung niederschlägt, so kann dies in Form von Gallerte oder in Flocken geschehen. Die Gallerte ist durchsichtig und schließt oft die gesamte Flüssigkeit ein; die Flocken enthalten ebenfalls eine große Menge Flüssigkeit. Wenn man die Gallerte oder Flocken einem Druck aussetzt, so wird nur ein Teil der Flüssigkeit abgesondert, denn eine bestimmte Menge davon ist fest an das Kolloid gebunden. Th. Graham nennt die Kolloide, welche als Gallerte koagulieren, Gele; er unterscheidet Hydrogele, Alkogele, Glyzerogele, Sulfogele, Azetogele usw., je nach der Lösung, in welcher sich die Gallerte gebildet hat, oder umgeformt worden ist. Er hat das Hydrogel (zum Beispiel Kieselsäure, enthaltend 9 Teile SiO_2 auf 90 Wasser) in Alkogel umgewandelt, indem er das erstere in absoluten Alkohol tat und diesen mehrmals erneuerte. Das Volumen des Gels hat sich fast gar nicht verändert; die 90% Wasser

[1]) Wied. Ann. 1887, 401.

sind durch ebensoviel Alkohol ersetzt worden. Ebenso geht ein Hydrogel, das man in verdünnte und dann immer in konzentriertere Schwefelsäuren bringt, in ein Sulfogel über, welches vollkommen durchsichtig ist und nur seinem Volumen nach um ein Fünftel oder Sechstel vermindert erscheint. Wenn das Sulfogel der Destillation unterworfen wird, dann bleibt in dem Maße als die Schwefelsäure vertrieben wird, der Rest derselben an das Siliziumdioxyd (SiO_2) um so stärker gebunden, denn die zur Austreibung der Schwefelsäure nötige Temperatur muß allmählich gesteigert werden; die letzten Anteile des Schwefelsäuremonohydrates erfordern zu ihrer Verdampfung eine seinen Siedepunkt übersteigende Temperatur.

Die Titansäure eignet sich ebenfalls sehr gut zur Bereitung der verschiedenen Gele. Um ein Glyzerogel zu erhalten, braucht man bloß das Hydrogel von TiO_2 mit Glyzerin zu erwärmen.

Es folgt also aus dem Vorstehenden, daß die gelatinösen Hydrate, und im allgemeinen die Gele, besondere Verbindungen der Stoffe mit Flüssigkeiten, wie Wasser, Glyzerin, Alkohol, Schwefelsäure, Essigsäure usw. sind, welche sich gegenseitig auf osmotischem Wege ersetzen können.

E. Wiedemann und Ch. Lüdeking haben gezeigt, daß bei der Koagulation Wärme entsteht. Es wurde eine Lösung von Kaliumsilikat mit der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure versetzt und die sofortige Koagulation durch einen Tropfen Ammoniak bewirkt, wobei 11—12 Kalorien Wärme frei wurden.[1])

Graham hat dieselbe Wärmemenge beobachtet.[2])

Wenn das Gel allmählich und langsam austrocknet, so wird es glasartig; es scheint mir wahrscheinlich, daß dieser Zustand dem der durch Schmelzen erhaltenen Gläser gleicht.

Diejenigen kolloiden Substanzen, welche sich nicht als Gallerten, sondern in Flocken absetzen, unterscheiden sich von den Gelen möglicherweise durch ihre bereits vorgeschrittenere Anhäufung (Agglomeration). Ich erwähne als Beispiele das Schwefelkupfer, welches sich in einer ammoniakalischen Lösung absetzt, die Sulfide des Antimons, Arsens, Selens[3]) und die kolloiden Niederschläge der Oxalate, Phosphate, verschiedener Oxyde. Alle diese Kolloide schließen viel Wasser ein, aber nicht so viel als die Gele. Es gibt noch andre Formen,

[1]) Wiedemann, Ann. 25, 145 (1885).
[2]) l. c. S. 122.
[3]) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. 32, 390 (1885).

in welchen sich amorphe Stoffe von einer Lösung absondern können; das ist die Form von Körnern, wie ich es bei der aus ihrer alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällten Zinnsäure beobachtet habe.

W. Muthmann[1]) erwähnt ein in Wasser lösliches Silber, welches durch eine geringe Menge von Salpeter in Form von Kügelchen niedergeschlagen werden konnte. Welches ist also der Platz, den der kolloide Zustand unter den verschiedenen amorphen Zuständen, in welchen die Elemente und ihre chemischen Verbindungen auftreten können, einnehmen soll? Das ist eine Frage von hohem Interesse; aber es scheint mir, daß man noch nicht weit genug vorgeschritten ist, um sie schon beantworten zu können.

Die Koagulation kann durch verschiedene Umstände bewirkt werden:

a) durch die Zeit. Wenn sie durch die Zeit hervorgebracht wird, und ohne Zutat fremder Agentien, dann können die Ursachen sehr verschieden sein. Wenn eine Lösung von Zinntetrachlorid oder Aluminiumchlorid, Eisenchlorid nach Stunden, Tagen oder noch längerer Zeit koaguliert, dann ist es sicher, daß zwischen dem Oxyd und der Salzsäure eine Trennung stattgefunden hat. In einem andern Falle sind es kleine Mengen von Alkali, welche, vom Wasser allmählich aus dem Glas herausgelöst, die Koagulation der (mittels der Dialyse bereiteten) Oxyde oder kolloiden Sulfide hervorrufen können. Es bleibt noch der Fall übrig, daß die kolloide Materie selbst, infolge geringer Änderungen der Temperatur usw., einer langsamen molekularen Veränderung erliegt.

b) Durch Erwärmung. Oft genügt es, die Temperatur zu steigern, sei es, daß dadurch eine Säure oder Base, welche das Kolloid in Lösung hält, von diesem getrennt wird, oder aber, daß das Kolloid als solches eine Veränderung erleidet. Eine mittels eines Alkalisilikates bereitete Kieselsäurelösung koaguliert durch Erwärmung früher als eine mittels des Methylesters der Kieselsäure gewonnene. Doch koaguliert schließlich auch die letztere nach und nach.

c) Durch den Einfluß gewisser indifferenter Stoffe. Der Graphit beschleunigt die Koagulation der Kieselsäure. Eine Lösung von 2—5%, welche nach 5 Tagen bis 2 oder 3 Monaten nicht spontan koaguliert, tut dies bei Gegenwart von Graphit schon nach ein bis zwei Stunden. Diese von Graham beobachtete Erscheinung läßt ver-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, 983.

muten, daß in der Lösung durch das Spiel der Molekularkräfte eine Veränderung vor sich gegangen ist. Das kolloide Schwefelarsen wird aus seiner Lösung durch Kohle niedergeschlagen (H. Schulze).

d) Durch den Einfluß kristalloider Stoffe wie Säuren, Basen, Salze. Daß auf diese Art die Koagulation in Lösung befindlicher Kolloide bewerkstelligt wird, ist längst bekannt. Doch hat man bei diesem oft beobachteten Phänomen dessen Allgemeinheit nicht vorausgesehen. Die verschiedenen Säuren, Basen oder Salze haben nicht alle das gleiche Koagulierungsvermögen und außerdem sind die im allgemeinen sehr kleinen notwendigen Mengen verschieden.[1]) Eine kleine Menge Salzsäure koaguliert die kolloiden Lösungen von Al_2O_3, As_2S_3 und Sb_2S_3, nicht aber jene der Kieselsäure. Alkohol, Weinsäure, Essigsäure fällen ebenfalls das SiO_2 nicht aus.

Es erscheint mir wahrscheinlich, daß die Wirkung der Säuren, Basen oder Salze, welche die Koagulation hervorrufen oder beschleunigen, in das Gebiet der Kapillarerscheinungen gehört. Es ist in der Tat leicht einzusehen, daß Änderungen in der Konzentration der Lösung eine Änderung der Kapillarkonstante der letzteren im Gefolge haben und daß aus diesem Grunde das Phänomen umkehrbar ist, solange das Gel noch keine Änderung in seiner molekularen Aggregation erfahren hat. Es gibt zahlreiche Beispiele hierfür. Ich zitiere nur eines davon: Wenn eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd (mittels Dialyse erhalten) durch eine Spur Salmiak gefällt wird, so löst sich das Koagulum wieder, sobald der Salmiak durch Waschen entfernt ist.[2])

Wenn andererseits das Kolloid mit einer Flüssigkeit ein Gel bilden kann, dann scheint es mir, daß diese Flüssigkeit keine koagulierende Wirkung auf das Kolloid in seiner wäßrigen Lösung ausübt. Das Hydrogel der Kieselsäure kann sich in das Alkogel, Sulfogel, Azetogel umwandeln; der Alkohol, die Schwefel- und Essigsäure bewirken keine Koagulation der Kieselsäure aus ihrer wässrigen Lösung. Diese flüssigen Stoffe können zu flüssigen Molekülkomplexen zu-

[1]) H. Schulze hat von mehreren Säuren und Salzen die kleinsten Mengen festgestellt, welche ein bestimmtes Volumen der kolloiden Lösungen von As_2S_3, Sb_2S_3 von bekanntem Gehalt koagulieren; diese Mengen sind sehr klein. Unter andern haben die Chloride und Sulfate des Eisens und Aluminiums die stärkste Kraft, um den Widerstand, welcher sich der Absonderung des Kolloids entgegensetzt, zu besiegen (J. f. prakt. Chem. 25, 442 (1882) und 27, 328).

[2]) E. Grimaux, compt. rend. 98 1484 (1881).

sammentreten, die in der wässrigen Lösung bestehen bleiben. Das Hydrogel kann in das Glyzerogel übergeführt werden, und gleichzeitig löst das Glyzerin ein wenig von der Kieselsäure. Das Glyzerin kann mehrere Kolloide in Lösung erhalten.[1]) Ebenso hat man bei mehreren andern Kolloiden beobachtet, daß sie von der Essigsäure nicht koaguliert werden.

Es muß bemerkt werden, daß, wenn eine kleine Menge von Säure, Salz usw. imstande ist, ein Kolloid zu koagulieren, dann andererseits ein geringes Quantum einer Substanz (welche mit dem Kolloid ein flüssiges Molekularkomplex oder auch ein Gel bilden kann) das Kolloid in eine labile Lösung zurückführen kann. So zum Beispiel kann eine geringe Menge Salzsäure das Hydrogel der Kieselsäure wieder auflösen; Graham hat 200 Teile Kieselsäure im Hydrogelzustand durch einstündiges Kochen mit 1 Teil Kalilauge (gelöst in 10000 Teilen Wasser) wieder in Lösung gebracht. Es ist mir gelungen, 20 Mol trockene Metazinnsäure durch kurzes Schütteln mit 1 Mol sehr verdünnter Lösung von Kaliumoxyd bei gewöhnlicher Temperatur aufzulösen. Graham hat eine wäßrige Lösung von Zinnsäure erhalten, indem er das Hydrogel, welches beim Sättigen der salzsauren Lösung durch ein Alkali oder der alkalischen Lösung durch Salzsäure entsteht, dialysierte. Wenn die Salze durch die Diffusion entfernt sind, kommt ein Augenblick, wo die sehr kleine Menge freien Alkalis (welches vom Hydrogel mehr zurückgehalten wird als die Säure und die Salze) das ganze Hydrogel wieder auflösen kann. Dann kann dieses Alkali durch weiteres Dialysieren besonders durch Hinzufügen einiger Tropfen Jodlösung auch noch entfernt werden.[2]) Desgleichen genügt eine sehr geringe Menge Salzsäure, um das Gel der Zinnsäure wieder in Lösung zu bringen.

Meiner Ansicht nach kann man also nicht von einer Lösung dieser Kolloide in Säuren und Basen schlechthin sprechen. Man muß diese Erscheinung als eine Peptisation auffassen.[3]) Jeder Teil des Kolloides bildet seinerseits mit dem Alkali oder der Säure einen löslichen Molekularkomplex, welcher dann wieder durch die Wirkung des Wassers, welche langsamer ist als jene des Alkalis oder der Säure, getrennt wird. Je vollkommener der Gelzustand des Kolloides (d. h.

[1]) Zum Beispiel das Eisenoxyd in Gegenwart von Alkali (E. Grimaux, Compt. rend. 98, 1485 (1881).

[2]) Ohne Zweifel, weil sich Salze, ein Jodid und ein Hypojodid bilden, welche leichter diffundieren.

[3]) Grahamscher Ausdruck.

je ähnlicher dem flüssigen Zustande), desto leichter gelingt die Wiederauflösung, vorausgesetzt, daß das Kolloid noch keine anderweitigen Aggregationsänderungen erlitten hat. Nach vollendeter Lösung kann das peptisierende Mittel aus der Lösung entfernt werden, und das Kolloid bleibt gelöst.

Die gleichen Regeln gelten auch für die Peptisation der eiweißartigen Körper.

In gewissen Fällen kann eine große Menge Alkali oder Säure eine Änderung in der Flüssigkeit hervorbringen, welche die Absonderung des Kolloids verursacht; dies ist besonders dann der Fall, wenn das Kolloid mit dem Alkali oder der Säure eine Absorptionsverbindung bildet (z. B. bei der Metazinnsäure[1]).

Eine sehr geringe Menge Salzsäure ruft in einer wäßrigen Lösung von Aluminiumoxyd eine Veränderung der Flüssigkeit hervor, welche genügt, um die Koagulation der Tonerde herbeizuführen, die sich jedoch bei Zusatz einer weiteren geringen Menge von Säure wieder löst. Nach einer gewissen Zeit ist der Zerfall der löslichen Molekularkomplexe der Tonerde und Salzsäure bei dem Punkte angelangt, wo die kolloide Tonerde, allmählichen Aggregationsänderungen erliegend, sich nach und nach absetzt. —

Daß die Koagulation der in Lösung befindlichen Kolloide vor allem von einer Änderung der Kapillarkonstanten der Flüssigkeit abhängig ist, wird noch wahrscheinlich gemacht durch die Anhäufung (Agglomeration) der unter dem Einflusse einer größeren Menge der Stoffe, welche die Koagulation bewirken, bereits koagulierten Partien. Wenn der mehr oder minder opalisierenden Lösung eines Kolloids die geringste Menge Säure, Base, Salz usw. hinzugefügt wurde, so bemerkt man zunächst, in dem Maße, als sich das Gel bildet, eine stärkere Opaleszenz. In dieser Phase haben die Teilchen vielleicht noch Dimensionen von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes und können dieses zurückwerfen.

Wenn sich das Kolloid nicht in Form des durchsichtigen Gels abscheidet, sondern in Flocken oder runden Kügelchen, dann bleibt es in der Flüssigkeit suspendiert. Dies ist auch der Fall, wenn das Gel gepreßt und von neuem im Wasser zerteilt wird, oder, wenn man ein unlösliches Kolloid (wie reinen Ton) mit reinem Wasser behandelt.[2])

[1]) Siehe das Nähere in der Abhandlung 4 über das Kolloid der Zinnsäure.

[2]) Ad. Mayer hat die geringsten Konzentrationen verschiedener Säuren, Basen oder Salze bestimmt, welche genügen, um einen gewöhnlichen Alu-

Diese feinen suspendierten Teilchen können in körnige, sich in kurzer Zeit absetzende Anhäufungen verwandelt werden, wenn man die Flüssigkeit ein wenig reicher an Säure oder Salz (im allgemeinen der Substanz, welche die Absonderung des Kolloids hervorgebracht hat) macht. Es genügt also, die Kapillarkonstante der Flüssigkeit noch ein wenig zu verändern. Insofern das Kolloid nach dieser Anhäufung (Agglomeration) keine stufenweise Umformung erleidet, ist der Prozeß umkehrbar; durch Verdünnung verteilen sich die abgesetzten Flocken und treten von neuem in Suspension.[1])

Ein Kolloid kann also bei seiner Abscheidung aus einer Flüssigkeit als Gel oder in Form von amorphen Flocken im allgemeinen einen Teil der in Lösung befindlichen kristalloiden Substanzen absorbieren. Ich hoffe, diese besonderen Verbindungen, für welche ich den Namen „**Absorptionsverbindungen**“ vorschlage, in einer späteren Mitteilung zu behandeln.

Es scheint mir möglich, daß die Anhäufung in Flocken, welche sich in der Flüssigkeit absetzen, die Folge einer Änderung in der Oberflächenspannung der flüssigen Membranen zwischen den sich annähernden kolloiden Teilchen ist — in der Art, daß diese Membranen zwischen den Teilchen an irgendeiner Stelle zerrissen werden, und daß die Teilchen sich anziehen und zusammenhäufen können.

Die Erklärung des Mechanismus dieser Erscheinung steht noch aus. Die Annahme von Durham (Chem. News 37, 949, und 30, 767), daß die molekulare Anziehungskraft des Wassers für die Kolloidteilchen durch die in der Lösung befindliche kristalloide Substanz in Anspruch genommen wird, so daß die gegenseitige molekulare Anziehungskraft der kolloiden Teilchen zur Geltung kommt, erklärt das Phänomen nicht. Die Teilchen, die sich im Wasser absetzen, sind stets Mole, das heißt Anhäufungen einer so

---

vialton aus dem Wasser in Flocken abzuscheiden. (Über die Einwirkung von Salzlösungen auf die Absetzungsverhältnisse toniger Erden. Wollnys Ztschrft. der Agrikulturphysik, 2, 251.

[1]) Diese Erscheinung ist der Grund, warum ein in einer Lösung abgesetztes Kolloid, welches eine kristalloide Substanz einschließt, filtriert und gewaschen werden kann, aber durchs Filter läuft und es verstopft, sobald die kristalloide Substanz durch das Waschen bis zu einem gewissen Grad entfernt worden ist. Man beugt dem vor, indem man dem Waschwasser eine andre kristalloide indifferente Substanz zusetzt, welche gleichfalls fähig ist, das Kolloid in Körnerform zu erhalten.

großen Anzahl von Molekülen, daß die wirksame molekulare Anziehung notwendigerweise eine Resultante von der gleichen Ordnung ist, als jene, welche die Kapillarphänomene bestimmt. Siehe auch C. Hilgard (Wollnys Zeitschrift für Agrikulturphysik, 2, 441, Über die Flockung kleiner Teilchen).

Bei Betrachtung der Gesetze, die für den Fall eines festen Körpers in einer Flüssigkeit gelten, ist es leicht einzusehen, warum die angehäuften Flocken rascher zu Boden sinken, als die sie zusammensetzenden feinen Teilchen. Sobald der Quotient $\frac{\text{Oberfläche}}{\text{Volumen}}$ der Flocken genug groß geworden ist, kann die Flocke eine gleichförmige Geschwindigkeit erhalten, welche die in der Flüssigkeit niemals fehlenden Strömungen überwindet; die feinen Teilchen hingegen sind vor ihrer Anhäufung stets ein Spiel jener Strömungen und bleiben daher schweben.

I. Veränderung der Kolloide.

Je nach der Bildungsweise kann ein und dasselbe Kolloid eine sehr verschiedene Konstitution haben. Das schwarze Kolloid des Mangansuperoxyds zum Beispiel, welches sich aus einer Mangansalzlösung durch die Wirkung eines Hypochlorids bildet, unterscheidet sich in bezug auf das gebundene Wasser, oder anders gesagt, seiner Absorptionsfähigkeit für Wasser nach sehr von dem roten, nach der Methode von E. Frémy bereiteten kolloiden Mangandioxyd.[1]) Aus einer frisch bereiteten Lösung von Zinnchlorür scheidet sich nach der Sättigung der Salzsäure durch Pottasche die Zinnsäure ab; ist aber die Lösung stark verdünnt und alt, — so daß die Bindung zwischen Salzsäure und Zinnoxyd sehr schwach geworden ist, — so ruft die Neutralisation der Salzsäure meistens eine Koagulation der Metazinnsäure hervor. Man beobachtet häufig, daß der Konzentrationsgrad und die Temperatur, bei welchen die Koagulation stattfindet, auf die Zusammensetzung und Konstitution des Kolloids einen Einfluß haben (siehe das Aluminium in der folgenden dritten Abhandlung). — Die molekularen Veränderungen, denen die Kolloide unterliegen können, sind verschiedenartig; diese Unterschiede sind nicht nur untereinander bedeutend, sondern jedes Kolloid hat, je nach seiner Bereitung mehr oder weniger die Fähigkeit, sich zu verändern. Dies ist die Ursache, warum die Kolloide und auch das einzelne Kolloid so unterschiedlich

[1]) van Bemmelen, Archives Neerlandaises 15 321 (1880) et Journ. f. pr. Ch. 23, 324 (1881).

sind in ihrer Zusammensetzung (Wassergehalt) und daß die Analyse nicht zu der chemischen Formel eines Hydrates von einfacher und konstanter Zusammensetzung führt.

Das lange Zeit unter Wasser aufbewahrte Hydrogel der Zinnsäure verändert sich allmählich, bis es zu Metazinnsäure wird; durch Erwärmung wird die Umwandlung sehr beschleunigt. Ich habe beobachtet, daß selbst ein bei gewöhnlicher Temperatur trocken gewordenes und lange Zeit verschlossen aufbewahrtes Hydrogel der Zinnsäure sich zum Teil verändert hat, ohne daß es Wasser verloren hätte. Viele Kolloide können nicht erwärmt werden, ohne ihre Fähigkeit, Wasser zurückzuhalten und kristalloide Substanzen aus der Lösung zu absorbieren, zu verlieren, oder sich unter dem Einflusse gewisser Substanzen (siehe die Zinnsäure, das kolloide Oxyd des Eisens u. a. in den folgenden Abhandlungen) wieder lösen zu können. Alle diese Veränderungen sind allmählich.

Andererseits gibt es Kolloide, welche unter ähnlichen Umständen sich nur wenig ändern. Wenn das Hydrogel der Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur so weit ausgetrocknet ist, daß es sich trocken anfühlt, hält es noch immer viel Wasser (mehr als 4 Moleküle) zurück. Dieses Wasser verliert es in trockener Atmosphäre oder bei 100° zum größten Teil, nimmt es aber bei gewöhnlicher Temperatur in einem mit Wasserdampf gesättigten Mittel wieder auf; es hat weder sein Absorptionsvermögen für Salze usw. merklich geändert, noch seine Löslichkeit in Kalilauge.

Wieder andere Kolloide können abgedampft werden, ohne ihre Löslichkeit in Kalilauge einzubüßen.

Die Änderungen in der Molekularstruktur sind von einem Freiwerden von Wärme begleitet. Berthelot hat dies für das Hydrogel des Eisenoxyds und mehrere andere nachgewiesen. Wenn das Jodsilber (durch Mischung der Lösungen von Jodkalium und Silbernitrat) in einem kolloiden Zustand abgeschieden wird, entwickeln sich nicht viel weniger als 21 Kalorien, was auf eine Bildungswärme von ungefähr 7,7 Kalorien für das Jodsilber hinauskommt. Sodann wird der Stoff dichter und bei diesem Vorgang werden noch 6,6 Kalorien frei. Berthelot[1]) und Joly[2]) haben gefunden, daß die kolloiden Niederschläge der Phosphate der Erdalkalimetalle bei dem Übergang aus dem kolloiden Zustand in den kristallinischen eine beträchtliche Wärmemenge entwickeln.

---

[1]) Compt. rend. 103, 911 u. 966 (1886); 104, 1666 (1887).
[2]) Compt. rend. 104, 905 (1887).

Nach den eben erörterten Beobachtungen kann man sich die Bildung und Zusammensetzung eines Hydrogels, oder allgemein eines Kolloides in folgender Weise vorstellen.

Zunächst scheidet sich unter geringer Wärmeentwicklung aus der Flüssigkeit ein Komplex von Molekülen ab, welcher selbst noch den flüssigen Zustand repräsentiert. In dem Maße, als sich das Kolloid mit einer größeren Menge Wasser absondert, ist es von neuem löslich geworden, sobald das Salz, die Säure oder allgemein die Substanz, welche die Koagulation bewirkt hat, entfernt oder ihre Wirkungen durch Verdünnung aufgehoben worden sind. Dieses Wasser ist an das Oxyd oder Salz sehr schwach gebunden. Man ist oft im Zweifel darüber, ob sich ein wahres Hydrat oder ein wasserfreies Oxyd im kolloiden Zustand abgesondert hat. Für die Kieselsäure scheint mir das letztere, für die Bittererde[1]) das erstere der Fall zu sein.

Wenn das Kolloid Wasser verliert und die Kuchen soweit getrocknet werden, daß sie beim Anfühlen trocken erscheinen, dann ändert sich die molekulare Anordnung fortwährend und die Bindung mit dem Wasser wird fester. Indessen kann dieses Wasser fast vollständig durch eine andre Flüssigkeit ersetzt werden, was dafür spricht, daß es sich noch nicht um ein chemisches Hydrat handeln kann. In dem Maße, als das Hydrogel bei konstanter Temperatur durch Verdunsten Wasser verliert, geht dieser Verlust mit abnehmender Geschwindigkeit vor sich, was mit der Annahme im Einklang steht, daß die Bindungskraft im Zunehmen begriffen ist.

Bis jetzt hat man die Hydrogele, nachdem sie fest geworden und über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder auch durch Erwärmung auf Temperaturen zwischen 15 und 100° und darüber getrocknet worden waren, analysiert, und hat dann die Resultate der Analyse so berechnet, als ob die Stoffe nach dieser Behandlung wahre

---

[1]) Ich habe für das kolloide Magnesiumoxyd folgende Zusammensetzung gefunden:

bei	15°	in einem feuchten Mittel (frei von Kohlensäure)					2.66	Molek.	H_2O
„	15°	„	„	trockenen	„	„	„	1.04	„	„
„	100°	„	„	„	„	„	„	1.02	„	„
„	140°	„	„	„	„	„	„	1.00	„	„
zwischen 140 und 360°		„	„	„	„	„		1.00	„	„

Nach einer Erwärmung auf 200° enthielt es neuerdings

bei	15°	in einem feuchten Mittel (frei von Kohlensäure)					2.60	Molek.	H_2O
„	15°	„	„	trockenen	„	„	„	1.05	„	„

(Journ. f. prakt. Chem. **26**, 238, 1882).

Hydrate wären. Man war gezwungen, eine unbegrenzte Zahl von diesen anzunehmen.

Die Resultate, zu denen ich durch meine Untersuchungen über die kolloiden Oxyde des BeO, SiO_2, SnO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, MnO_2 (siehe die folgenden Abhandlungen) gelangt bin, im Verein mit den Beobachtungen anderer Chemiker, zeigen, daß das Wasser, welches im Kolloid verbleibt, wenn dieses sich trocken anfühlt, noch ganz oder teilweise kolloides, d. h. kolloid gebundenes Wasser ist[1]; ich meine damit, daß es sich hier nicht um ein chemisches Hydrat von bestimmter Zusammensetzung handeln kann, womit gesagt sein soll, daß das Kolloid trotzdem einem bestimmten Hydrat entsprechen kann, welches außerdem noch in unbestimmtem Verhältnis Wasser kolloid festhält. —

In den folgenden Zeilen will ich die erhaltenen Resultate kurz besprechen.

Wenn das Kolloid so viel Wasser verloren hat, daß es sich trocken anfühlt, so ist es deshalb lange noch nicht wasserfrei; z. B. enthält die Kieselsäure über 4, die Tonerde und das Eisenoxyd gegen 6, die Zinnsäure über 3, das Chromoxyd gegen 13 usw. Moleküle Wasser. Bei weiterer Austrocknung bei konstanter Temperatur ändert sich das Gefüge kontinuierlich und damit Hand in Hand gehend auch die Zusammensetzung. Wenn das Kolloid bei einer bestimmten Temperatur so viel Wasser abgegeben hat, daß sein Dampfdruck dem des Wassers bei derselben Temperatur gleich geworden ist, kann man einen weiteren Verlust an Wasser dadurch aufhalten, daß man das Kolloid in ein geschlossenes Gefäß neben Wasser hinstellt und für die Konstanz der Temperatur Sorge trägt.[2])

Wenn das in ein trocknendes Mittel (z. B. neben Schwefelsäure) gestellte trockene Kolloid, so viel Wasser verloren hat, daß sein Dampfdruck fast Null geworden ist, so nimmt es, in gesättigten Wasserdampf gebracht, das Wasser ganz oder teilweise wieder auf.

Nehmen wir an, daß das Kolloid in einem mit Wasserdampf gesättigten Mittel bei t^0 a Moleküle Wasser (auf 1 Molekül des Anhydrids bezogen) enthält und daß es bei der gleichen Temperatur in einem trockenen Mittel b Moleküle verliert, dann wird es diese b Moleküle Wasser nur in dem einzigen Fall wieder aufnehmen, in dem die Veränderung des molekularen Gefüges, welche das Kolloid während der Abgabe der b Moleküle erleidet, eine vollkommen umkehrbare

[1]) Beobachtung von Graham, l. c. 121.

[2]) Vorausgesetzt natürlich, daß sich das Kolloid sonst nicht verändert.

ist. Das habe ich bei der Kieselsäure beobachtet. Die Kolloide der Zinnsäure und des Eisenoxyds hingegen nehmen bei einer bestimmten Temperatur nicht das ganze verlorene Wasser wieder auf.[1])

Wenn sich das Kolloid bei einer bestimmten Temperatur in einem nur teilweise mit Dampf gesättigten Raum befindet, dann verliert es solange Wasser, bis seine Tension derjenigen des umgebenden Mittels gleich geworden ist. — Das trockene Hydrogel des Chromoxyds, welches viel Wasser enthält und sich zwischen 15 und 100° nur wenig ändert[2]), gibt, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht, ein gutes Bild von den obgenannten Gesetzen.

Moleküle H_2O auf 1 Molekül Cr_2O_3 (ursprüngliche Zusammensetzung $Cr_2O_3 . 11 H_2O$).

Temperaturen	In einem mit Dampf gefüllten Mittel	In der gewöhnlichen Atmosphäre	In einem trockenen Mittel über H_2SO_4
bei ± 15°	12—13	7,8—8,0	7,05
„ ± 45°	—	5,9	—
„ ± 65°	7,9	5,77	5,0
„ ± 100°	6,2	4,8	3,8
Nach einer Erwärmung auf 50°			
bei 15°	—	7,9	—
Nach einer Erwärmung auf 100°			
bei 15°	± 12,5	7,0	5,2
Die Kieselsäure ergab:			
bei ± 15°	4,3	1,45	0,26
„ ± 48°	1,57	0,33	0,23
„ ± 100°	0,37	0,2	0,14

Diese Entwässerung ist keine chemische Dissoziation. Wenn ein Oxydhydrat oder ein wasserhaltiges Salz von bestimmter Zusammensetzung bei einer gewissen Temperatur infolge der größeren Dampftension gegenüber dem umgebenden Mittel dissoziieren, so zerfällt eine bestimmte Anzahl von Molekülen entweder ganz oder in ein definiertes niedrigeres Hydrat und in Wasserdampf. Die Dissoziation

[1]) Vgl. die folgenden Mitteilungen über die Kolloide der Kieselsäure, Zinnsäure und des Eisenoxyds.

[2]) Oder dessen Veränderung, die es zwischen 15 und 100° erleidet, zum größten Teil umkehrbar ist.

hört auf, sobald die Anzahl der losgelösten Moleküle die nötige Menge Wasserdampf geliefert hat, um den umgebenden Raum bei der herrschenden Temperatur damit zu sättigen. Wenn sich das Hydrat in einem trockenen Mittel befindet, so ist die Geschwindigkeit der Wasserabgabe eine gleichförmige. Sobald der Stoff mehrere Hydrate bilden kann, bleibt die Geschwindigkeit so lange gleichförmig, als es noch zerfallende Moleküle des Hydrates gibt. In dem Moment, wo sämtliche Moleküle zerfallen sind und ein noch niedrigeres Hydrat oder Anhydrid sich zu bilden beginnt, erfährt die Geschwindigkeit eine plötzliche Abnahme, um dann wieder einen gleichförmigen Gang zu nehmen.[1]) Der Dampfdruck für ein bestimmtes Hydrat ist bei gleichbleibender Temperatur konstant und unabhängig von der Anzahl der zerfallenen Moleküle.

Wenn man hingegen ein Kolloid in ein trocknendes Mittel stellt, so nimmt, wie ich stets beobachtet habe, die Geschwindigkeit der Wasserabgabe beständig ab, bis sie ein Minimum erreicht.

Hier ein Beispiel:

Kolloid der Zinnsäure:

bei $+15^0$ in einem trockenen Luftstrom:

Ursprüngliche Zusammensetzung: 3,3 bis 2,9 H_2O — schließliche: 1,04.

Geschwindigkeit des Zerfalls pro Tag:[2])

Während 7 Tagen abnehmend von 1,2 Moleküle H_2O bis $< 0{,}3$ Moleküle Wasser,

während der 9 folgenden Tage abnehmend bis $< 0{,}003$ Moleküle Wasser,

während der 30 darauffolgenden Tage abnehmend bis $< 0{,}002$ Moleküle Wasser.

Kolloid der Metazinnsäure siehe nächste Seite.

Der Verlauf des Prozesses ist also bei den Kolloiden ein anderer als für die Hydrate.

Es ist wahrscheinlich, daß die Moleküle oder Mole der Kolloide sich auf einmal zersetzen; sie verlieren alle eine bestimmte Menge Wasser, wenn ihr Dampfdruck niedriger wird. Die Kraft, mit welcher

---

[1]) Vgl. die Arbeiten von Müller-Erzbach. — Wied. Ann. 23, 601 (1884), 25, 357, 26, 1040.

[2]) Diese Zahlen für die Geschwindigkeit sind nicht absolut; sie haben nur einen relativen Wert, weil sie erstens nur für den besondern Zustand gelten, in welchem sich das Kolloid am Anfang befindet und dieser ursprüngliche Zustand von der Bereitungsweise des Kolloides abhängt — und zweitens, weil sie nur für die speziellen Versuchsbedingungen richtig sind.

das Wasser zurückgehalten wird, ist außerdem von der Masse des gebundenen Wassers abhängig; die molekulare Aggregration des Komplexes ändert sich stets mit dem Wasserverlust und mit diesem der Dampfdruck.

Kolloid der Metazinnsäure:

bei 15° in einem trockenen Luftstrome

Ursprüngliche Zusammensetzung: 2,25 H_2O, — endliche: 0,79 H_2O.

Geschwindigkeit des Zerfalls pro Tag:

Erster Tag	gegen	0,55	Moleküle	pro	Tag,
Zweiter Tag	„	0,25	„	„	„
Dritter Tag	„	0,2	„	„	„
Vierter bis siebenter Tag	„	0,04	„	„	„
Achter bis zehnter Tag	„	$0{,}02_6$—0,02	„	„	„
Elfter bis dreizehnter Tag	„	$0{,}01_7$—0,01	„	„	„

Der Verlauf der Entwässerung oder Wiederaufnahme des Wassers bei den Kolloiden gleicht mehr demjenigen der Anziehung von Wasser durch eine Lösung oder des Verdampfens als demjenigen des gleichen Phänomens bei den wahren Hydraten.

Wenn sich ein chemisches lösliches Hydrat bei einer bestimmten Temperatur in einem beständig an Wasserdampf gesättigten Mittel befindet, so zieht es das ganze Wasser an sich, weil die Hydratlösung stets eine etwas kleinere Tension hat als das Wasser, vorausgesetzt, daß die Temperatur die gleiche ist; in einem trockenen Mittel verliert es so lange Wasser, bis sich ein niedrigeres Hydrat, dessen Tension bei dieser Temperatur Null ist, vollständig gebildet hat. Im Falle alle möglichen Hydrate bei dieser Temperatur noch eine Tension haben, dann entsteht das Anhydrid. Wenn sich das Hydrat in einem nur zum Teil mit Dampf gesättigten Mittel befindet, so verliert es Wasser oder nimmt es auf, bis sich jenes Hydrat gebildet hat, welches eine geringere Tension hat als das umgebende Mittel.[1])

Solange ein Hydrat in der Abgabe oder Aufnahme von Wasser begriffen ist, ist (zwischen zwei möglichen Hydraten, oder einem Hydrat und dem Anhydrid) die Geschwindigkeit bei gleichbleibender

[1]) Wenn nicht die Hydratlösung eine noch geringere Tension hat, als das Mittel: in diesem Falle kann das Hydrat weiter Wasser anziehen und sich in diesem lösen.

Temperatur konstant. Die Lösungen von Oxyden, Salzen usw. ziehen bei jeder Temperatur so lange mit abnehmender Geschwindigkeit alles Wasser an, als ihr Dampfdruck unter jenem des Wassers bei der gleichen Temperatur ist. In einem trockenen Mittel verliert die Lösung das Wasser mit abnehmender Geschwindigkeit, bis sie trocken geworden ist. In einem zum Teil mit Dampf gesättigten Mittel zieht sie Wasser an oder verliert es, bis die Dampfdrucke des Mittels und der Lösung gleich sind. — Die Kolloide verhalten sich im allgemeinen bei der Wasseraufnahme und -abgabe insofern wie die Lösungen, als der Verlauf dieser Prozesse bei jeder Temperatur eine Funktion der Konzentration ist.[1]) Außerdem hängt die Erscheinung auch von dem besonderen Aggregationszustand ab, in welchem sich das Kolloid befindet.

Das Kolloid zieht Wasser an oder verliert es mit abnehmender Geschwindigkeit, bis sein Dampfdruck gleich dem des Wassers geworden ist. Für jede Temperatur in einem feuchten oder trockenen Mittel erreicht die Zusammensetzung des Kolloids einen verschiedenen Grad; darin unterscheiden sich die Kolloide sowohl von den Lösungen als auch von den wahren Hydraten.

Die nicht umkehrbaren Veränderungen, welche die meisten Kolloide bei der Wasserabgabe oder beim Erwärmen (schon zwischen 0 und 100°) erleiden, verwickeln den Verlauf der Entwässerung und der Wiederaufnahme von Wasser in ganz besonderem Grad. Wie ich beobachtet habe, vermindern die nicht umkehrbaren Veränderungen im allgemeinen die Absorptionsfähigkeit für das Wasser, vermehren aber die Bindung zwischen dem Kolloid und dem noch zurückgebliebenen Wasser. Der Dampfdruck ist in diesem Fall mehr oder weniger vermindert.

Bei erhöhter Temperatur zerfällt ein wahres Hydrat mit viel größerer Geschwindigkeit; in einem trockenen Mittel aber, zwischen gewissen Temperaturgrenzen, findet die Zerlegung in dem gleichen Maßstabe statt, das heißt bis zu einem niedrigeren Hydrat oder dem Anhydrid — ohne daß der Stoff seine kristalloide Konstitution verliert und amorph wird. Dieses ist wahrscheinlich bei verschiedenen chemischen Hydraten der Fall, welche oberhalb bestimmter Temperaturen einen Verlauf des Zerfalls zeigen, welcher an den bei den Kolloiden erinnert.

---

[1]) Unter Konzentration meine ich hier den Gehalt an kolloid gebundenem Wasser.

Bei den Kolloiden ist der Gang der Zersetzung bei erhöhter Temperatur ein stufenweiser. Zuerst nehmen die Dampftension des Kolloids und gleichzeitig die Zerfallsgeschwindigkeit ab; sodann nimmt diese für sich ab und erreicht ein Minimum. Der Wassergehalt eines Kolloides wird in einem mit Dampf gesättigten oder in einem trockenen Mittel geringer sein als derjenige, den man bei der niedrigeren Temperatur erhält, und dies um so mehr, eine je größere molekulare Veränderung das Kolloid durch die Wirkung der Wärme erleidet. Ein Beispiel:

Kolloid der Zinnsäure

bei 55° in einem mit Wasserdampf gesättigten Mittel:
Ursprüngliche Zusammensetzung: 2,9 H_2O — endliche: 1,82 H_2O.
Zerfallsgeschwindigkeit pro Stunde:
In 10 Stunden abnehmend von 0,33 bis $<$ 0,03.

bei 55° in einem trockenen Mittel:
Ursprüngliche Zusammensetzung: 1,82 H_2O — endliche: 0,895 H_2O.
Zerfallsgeschwindigkeit pro Stunde:
In 7 Stunden abnehmend von 0,31 bis 0,01 H_2O.
In 4 folgenden Stunden abnehmend bis $<$ 0,004 H_2O.

bei 100° in einem trockenen Mittel:
Ursprüngliche Zusammensetzung: I 3,0 H_2O — endliche: 0,74 H_2O.
Zerfallsgeschwindigkeit pro Stunde:
In der ersten Stunde gegen 2 Moleküle Wasser.
In den 9 folgenden Stunden abnehmend von 0,1 bis 0,003.

Kolloid der Tonerde:

bei 220—225°:
Ursprüngliche Zusammensetzung: 1,8 H_2O — endliche: 0,87 H_2O.
Zerfallsgeschwindigkeit:
In 40 Stunden abnehmend von 0,17 Mol. H_2O bis $<$ 0,01.

Wenn die Kolloide noch weiter erhitzt werden, so verändern sie sich weiter und verlieren stufenweise den Rest ihres Wassers.

[1]) Carnelley und J. Walker (Journ. Soc. Chem. 32, 59, 1888) haben kürzlich eine Reihe von Versuchen über die Entwässerung mehrerer Metallhydrate unter andern auch der kolloiden Oxyde des Chroms, Aluminiums, Zinns und des Siliziums veröffentlicht. Sie haben die Temperatur und die Geschwindigkeit des Zerfalls bestimmt, indem sie den Gewichtsverlust während

Es ist bekannt, daß die Kolloide der Zinnsäure, Tonerde u. a. auf mehrere hundert Grad erhitzt werden müssen, bevor sie die letzten Wasserreste abgeben.

Man erreicht bei jeder Temperatur nach längerem Erwärmen eine

---

eines zweistündigen Erwärmens bei (sukzessive) steigenden Temperaturen (30 bis 40 verschiedene Temperaturen zwischen 15 und 800°) feststellen.

Ich muß bemerken, daß die erhaltenen Zahlen nur gelten:

1. für das in der umgebenden Luft nach 2 Stunden erhaltene Gleichgewicht,

2. für den besondern von der Bereitungsweise abhängigen ursprünglichen Aggregationszustand des Kolloides.

Für die Temperaturen zwischen 15 und 100° (oder noch darüber) wären die Resultate merklich verschieden, wenn die Stoffe in einem trockenen Luftstrom getrocknet und nach einer andern Methode bereitet worden wären.

Zum Beispiel: Wenn die Tonerde kristallisiert gewesen wäre, so hätte der Zerfall erst bei 170—180° begonnen.

Bei hohen Temperaturen nehmen diese beiden Einflüsse bedeutend ab. Carnelley und J. Walker haben nicht die Bildung eines bestimmten Hydrates bei irgendeiner Temperatur beobachtet, sondern eine stufenweise Entwässerung, — was mit meinen Resultaten übereinstimmt. Sie achteten nicht auf die Tatsache, daß sie es mit kolloiden Substanzen zu tun hatten. Das trockene kolloide Eisenoxyd beweist nun klar, wie seine Zusammensetzung bei denselben Temperaturen gemäß den erlittenen Veränderungen, aus denen sich der verschiedenartige Verlauf der Zerlegung ergibt, variieren kann. Ich habe gefunden:

	Temperaturen	Das gelbe Kolloid	Das braunrote Kolloid	Das braunrote, während sieben Jahren in einer verschlossenen Flasche aufbewahrte Kolloid
In einem trockenen Mittel		Moleküle HO_2	Moleküle H_2O	Moleküle H_2O
	bei 15°	1,7	1,6	1,05
	„ 100°	1,68	1,0	0,45
	„ 150°	1,3	0,6	0,42

Carnelley und J. Walker suchen für den Zerfall dieser sogenannten Metallhydrate Gesetze aufzustellen, welche mit den geraden und ungeraden Reihen des periodischen Systems von Mendelejew und Lothar Meyer im Zusammenhang stehen. Sie glauben in der Art des Zerfalls eine bestimmte Periodizität annehmen zu können. Ich meine, daß diese Hypothese etwas voreilig erscheint, wenn man bedenkt, daß die meisten dieser sogenannten Hydrate kolloide Stoffe sind, deren Zusammensetzung und Zerfall zum großen Teil von dem mehr oder weniger modifizierten kolloiden Zustand, in welchem sie sich befinden, abhängig sind.

begrenzte Zusammensetzung; in dem Maße, als man mit der Temperatur in die Höhe geht, erreicht man sie in kürzerer Zeit, wenn man von der gleichen ursprünglichen Zusammensetzung ausgeht; z. B. erhält man für die kolloide Zinnsäure (I 3 Moleküle H_2O):

1,0 H_2O	bei	15° in einigen Tagen,
	„	103° „ einer Stunde.
0,9 H_2O	bei	55° in ungefähr 15 Stunden,
	„	100° „ zwei Stunden,
	„	105° „ einer Stunde.
0,7 H_2O	bei	100° in 10 Stunden,
	„	150° „ wenigen Stunden.

Wenn man ein und dieselbe Menge des Kolloids allmählich höheren Temperaturen aussetzt und Sorge trägt, daß der Zerfall bei jeder Versuchstemperatur ein Minimum erreicht, dann beobachtet man oft Beschleunigungen oder Verzögerungen in der Geschwindigkeit des Zerfallens. Für das Kolloid der Tonerde habe ich eine Beschleunigung bei ungefähr 220°, bei der kolloiden Beryllerde bei 215° beobachtet. Carnelley und J. Walker haben mehrere derartige Beobachtungen gemacht.

Solche Beschleunigungen weisen auf tiefer gehende Veränderungen des Aggregationszustandes hin. Sie verraten sich häufig durch Änderungen in der Farbe[1]) oder Unterschieden in der Löslichkeit in Säuren usw. Beim Erhitzen der kolloiden Aluminiumsilikate auf hohe Temperaturen hat H. le Chatelier[2]) beobachtet, daß die Entwässerung bei gewissen Temperaturen diskontinuierlich ist und sich bei steigender Temperatur durch eine Verzögerung oder durch eine von einer molekularen Umformung (Vermehrung der Dichte usw.) begleitete Wärmeentwicklung bemerkbar macht. —

In dem Augenblicke der vollständigen Entwässerung oder wenigstens bei einer nahegelegenen Temperatur hat man bei mehreren Kolloiden das Phänomen der Inkandeszenz beobachtet, welche auf eine sehr tiefgehende Veränderung schließen läßt; dies gilt besonders für die kolloiden Oxyde des Eisens, Chroms, Titans und vor allem für die Antimoniate des Kupfers. Es scheint mir sehr bemerkenswert, daß die Inkandeszenz eine stärkere ist, wenn das Kolloid als ein wasserreiches Hydrogel, also bei niedriger Temperatur in einer ver-

[1]) R. Wagner hat eine Änderung von Weiß in Grün beim Kolloid der Titansäure beobachtet.

[2]) Compt. rend. 104, 1517 (1887).

dünnten Lösung bereitet wurde; dies ist der Fall bei dem rotbraunen kolloiden Eisenhydroxyd und dem bläulichen Kolloid des Chromoxyds. Das gelbe Kolloid des Eisenhydroxyds hingegen, welches von Anfang an dichter ist, zeigt das Phänomen der Inkandeszenz nicht. Bei den kristallinischen Hydraten hat man diese Erscheinung, soviel ich weiß, nicht beobachtet.

Die Kolloide behalten demnach bis zu einer hohen Temperatur einen Teil der potenziellen Energie, welche sie im Augenblicke ihrer Bildung aufgenommen haben.[1]) Da sich die Kolloide bei einer geeigneten Behandlung in wahre Hydrate von bestimmter Zusammensetzung (siehe den folgenden Paragraphen) verwandeln können, ist es möglich, daß irgendein Kolloid diese Veränderung bei höherer Temperatur erleidet. Soviel ich weiß, ist dies nur bei der kolloiden Beryllerde der Fall. Ihre Zusammensetzung wird bei etwas über 150° $BeO.1{,}00H_2O$ und bleibt bis ungefähr 215° konstant. Ich habe gefunden[2]):

in einem trockenen Luftstrom

bei	15°		1,47
„	50°	nach 2 Stunden	1,42
„	50°	„ 26 „	1,39
„	75°	„ 29 „	1,29
„	100°	„ 2 „	1,20
„	100°	„ 15 „	1,18
„	125°	„ 14 „	1,08
„	150°	„ 8 „	1,02
zwischen 180 u. 200°		durch 17 „	1,00
bei	215°	nach 2 „	0,56

Von 220 bis 280 tritt sehr langsame Zersetzung ein.

Ich erinnere an das oben erwähnte Verhalten des kolloiden Magnesiumoxyds, welches sich so verhält wie ein Kolloid des Hydrates $MgOH_2O$ selbst.

Umwandlung der Kolloide in kristalloide Substanzen.

Unter günstigen Umständen können die Kolloide in chemische Hydrate von bestimmter Zusammensetzung übergehen.

---

[1]) Die Kolloide, welche ihre Löslichkeit in Säuren durch die Änderung ihres Aggregationszustandes verloren haben, können einen vorangegangenen Zustand wieder annehmen und in diesem letzteren durch Behandlung mit bestimmten Reagentien ihre Löslichkeit wieder zurückerhalten. So löst sich das durch Kalzinieren in Säuren unlöslich gewordene Eisenoxyd in jenen wieder auf, nachdem es mit einer konzentrierten Lösung erwärmt wurde.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 26, 232 (1882).

Ich habe das schon für das Berylliumoxyd gezeigt.[1]) Wenn man das Kolloid (erhalten durch Fällung eines Salzes mittels Ammoniak) in einem Überschuß von Alkali löst, so scheidet sich beim Kochen nach und nach ein kristallinisches Hydrat aus.

Während das Kolloid bei 15° die Zusammensetzung — $\pm 4{,}0 H_2O$ in feuchter Luft und $1{,}47 H_2O$ in trockener besaß, hatte das kristallinische Hydrat bei der gleichen Temperatur in feuchter Luft $1{,}2 H_2O$ und 1,00 in trockener.

Das kristallinische Hydrat ist also nur wenig hygroskopisch; es hat eine bestimmte Zusammensetzung und behält sie bis gegen 200°. Zwischen 204 und 215° macht sich ein geringer Zerfall bemerkbar: $0{,}99 H_2O$ bei 204° und 0,95 bei 212°; von 215—220 steigt die Zersetzung verhältnismäßig stark, so daß nach 12 Stunden der Wassergehalt auf 0,18 herabsinkt.

Die kristallisierte Tonerde von der bestimmten Zusammensetzung $Al_2O_3 . 3 H_2O$ wird durch Einwirkung der Kohlensäure auf die alkalische Lösung erhalten.[2]) Sie ist ebenfalls wenig hygroskopisch und behält ihre Zusammensetzung bis gegen 170°. Der Zerfall beginnt bei 180° und steigert sich bei ungefähr 225° erheblich.

Diese beiden wohldefinierten Hydrate, welche in einem mit Dampf gesättigten Mittel so wenig Wasser anziehen, absorbieren, wie mich meine Versuche lehrten, auch keine Salze usw. aus ihrer wäßrigen Lösung, wie dies die Kolloide der Beryll- und Tonerde tun.[3])

Ville[4]) hat ein kristallisiertes Zinkhydrat $ZnO . H_2O$ erhalten, indem er 1 Äquivalent Karbonat in 2 Äquivalent verdünnter (1 : 10) Kalilauge löste. Nach einer halben Stunde hatte sich das ganze Zinkoxyd in Form von Kristallen am Boden der doppeltkohlensauren Kaliumlösung abgesetzt. Desgleichen hat de Schulten[5]) kristallisierte Hydrate von der bestimmten Zusammensetzung

$$MgO . H_2O$$
$$CdO . H_2O$$
$$MnO . H_2O$$

erhalten, indem er Gemische der Chlorüre und Jodüre mit einem großen Überschuß von Kalilauge und einem begrenzten Volumen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **26**, 227 (1882).
[2]) Vgl. die folgende Abhandlung über das kolloide Aluminiumoxyd.
[3]) Das Nähere hierüber weiter unten.
[4]) Compt. rend. **101**, 375 (1884).
[5]) Compt. rend. **101** 72 (1884) und **105**, 1265 (1888).

Wasser auf Temperaturen von 180°, 185° resp. 160° erwärmte. Das Oxyd löst sich bei diesen Temperaturen und Drucken in der Kalilauge auf und setzt sich nach dem Abkühlen als Hydrat wie eine chemische Verbindung des Oxyds mit dem Wasser zu Boden.

Es ist bemerkenswert, daß die Oxyde der vierten Serie im periodischen System von Mendelejew-Lothar Meyer so schwer wahre Hydrate bilden. Es ist ein solches weder bei der Kieselsäure noch bei der Zinnsäure bekannt. Durch Einwirkung der Kohlensäure auf die alkalische Lösung der Zinnsäure habe ich nur einen körnigen Körper erhalten, welcher nach langem Aufenthalt in einem trockenen Mittel oder durch kurzes Erwärmen auf fast 100° wohl die Zusammensetzung $SnO_2 . H_2O$ erreicht, aber noch unbeständig ist.

Möglich, daß sich unter andern Temperaturbedingungen ein stabiles Hydrat bilden kann. Die Lösung von Germaniumoxyd in Kalilauge lieferte mir mit Kohlensäure ein Kolloid, das Kali zurückhielt.[1]) Die Körper, welche man als Hydrate des Titandioxyds beschrieben hat (G. Rose, Démoly, Merz, Tüttschew[2])), sind wohl meist unbeständige Kolloide, welche sich durch Austrocknung und Erwärmen verändern; es ist möglich, daß der von Tüttschew durch Stehenlassen der Verbindung $PCl_5 . TiCl_4$ neben Kalkmilch in einem geschlossenen Gefäß erhaltene Körper ein wahres, bis 110° stabiles Hydrat ist.

Vom Bleioxyd hat man nur ein kristallisiertes, bis 130° beständiges Hydrat von der Zusammensetzung $3(PbO) . H_2O$[3]) erhalten.

A. Ditte hat kürzlich in Wasser lösliche Hydrate der Vanadinsäure beschrieben und die Formeln $V_2O_5 . H_2O$, $V_2O_5 . 2H_2O$ und $V_2O_5 . 8H_2O$ vorgeschlagen.

Ich habe den Körper nach den Angaben Dittes[4]) bereitet und mich überzeugt, daß er ein Kolloid ist. Die wäßrige purpurrote Lösung ist opalisierend und wird durch Salze gefällt. Das trockene Kolloid zieht das Wasser mit abnehmender Geschwindigkeit an; es stellt sich mit

[1]) Recueil de trav. chim. Pays Bas 6, 205 (1887).

[2]) Démoly, 1849. J. B. 269, Merz, Journ. prakt. Chem. 99, 157, Tüttschew, Ann. Ch. Pharm. 141, 117.

[3]) Payen, (1837) Ann. Chim. Phys. 66, 49, — 1839, Compt. rend. 8, 533, — Ann. Chim. Phys. 8, 302 (1856). G. J. Mulder, Bull. de Neerlande, und Journ. prakt. Chem. 19, 79 (1839).

Die Analysen von Schaffner sind ungenau. Ann. Chim. Phys. 51, 175 (1844).

[4]) Ann. Chim. Phys. 13, 190 (1888). Das Ammoniumvanadat wird zur Umwandlung des V_2O_5 in V_2O_4 und V_2O_3 in einem geschlossenen Gefäß

dem Dampfdruck des Wassers der Umgebung ins Gleichgewicht (was übrigens Ditte selbst angibt); die Zahlen $1H_2O$, $2H_2O$ und $8H_2O$ sind nur zufällig und stellen keineswegs bestimmte Hydrate vor.[1])

Ich habe gefunden, daß die Zusammensetzung noch abhängig ist von der Konzentration der Salpetersäure:

	Konzentrierbare Salpetersäure Mol. H_2O	Verdünnte Salpetersäure Mol. H_2O	
In einem feuchten Mittel nach 12 Tagen	7,1	5,1	Das Gleichgewicht war noch nicht erreicht
In einem trockenen Mittel bei 15°	2,6	1,1	—
Dasgleiche bei 50°	2,1 nach einer Stunde	1,2[1])	—
Dasgleiche bei 100°	0,3	0,23[1a])	—

Die Verbindungen der kolloiden Zinnsäure und der kolloiden Metazinnsäure mit der Schwefelsäure und Pottasche sind Absorptionsverbindungen von unbestimmter Zusammensetzung.[2]) Wenn man jedoch diese Kolloide mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und abdampft, dann verwandeln sie sich in wahre und kristallisierte chemische Hydrate von der Zusammensetzung

$$SnO_2 . K_2O . 3H_2O \text{ (Marignac, Moberg)}$$
$$SnO_2 . 2SO_3 . 2H_2O.^{3})$$

Das rote Kolloid des MnO_2 absorbiert aus seiner wäßrigen Lösung Kali und Natron;[4]) diese Verbindung ist undefiniert. G. Rousseau[5])

---

erhitzt und dann mit Salpetersäure oxydiert. Die letztere wird durch Abdampfen ausgetrieben. Ich habe beobachtet, daß die Darstellung leichter gelingt, wenn man während des Erwärmens einen Ammoniakgasstrom einleitet.

[1]) Nach 5 Stunden nur mehr 0,7.

[1a]) Nach 5 Stunden.

[2]) Das Kolloid wird aus seiner wäßrigen Lösung durch KCl ausgeflockt, löst sich aber nach der Entfernung des Salzes durch Waschen wieder auf.

[3]) A. Ditte, Compt. rend. **104**, 172 (1887).

[4]) Journ. prakt. Chem. **23**, 347 u. 379 (1881).

[5]) Compt. rend. **103**, 261 (1886).

und Gorgeu[1]) hingegen haben kristallisierte bestimmte Verbindungen von MnO_2 mit Na_2O erhalten.

Die kolloiden Phosphate, welche man durch Sättigung der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden oder durch Fällung der Alkaliphosphate mittels alkalischer Erden oder Metalle erhält, haben eine wechselnde Zusammensetzung; zum mindesten halten sie einen Überschuß von Base oder löslicher Salze zurück; wenn sie jedoch mehr oder minder rasch in kristallisierte Körper übergeführt werden, haben sie, was die Anzahl der Wassermoleküle anbetrifft, eine normale Zusammensetzung; sie halten keine Substanzen mehr zurück.

Es gibt noch solche Beispiele, aus welchen allen die Tatsache hervorzugehen scheint, daß das Kolloid, um sich in ein Hydrat oder allgemein in eine chemische Verbindung zu verwandeln, bei einer geeigneten Temperatur eine derartige Veränderung erleidet, daß es in dem Lösungsmittel, welches das unveränderte Kolloid löste (oder vielmehr peptisierte) nun nicht mehr löslich ist.

Zusammenfassung. Ich betrachte die kolloiden Verbindungen der Elemente, Oxyde, Sulfide, Salze usw. mit Wasser nicht als chemisch bestimmte Individuen, sondern als unbestimmte Verbindungen in einem besondern Aggregatzustand. Dieser Zustand ist dem flüssigen sehr nahe, wenn sich das Kolloid aus einer Lösung als Gel absondert. Das Wasser der Hydrogele kann durch andre Flüssigkeiten ersetzt werden. Das Kolloid hat in einem trockenen Mittel oder in gesättigtem Wasserdampf bei keiner Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung (vorausgesetzt, daß es sich nicht in ein chemisches Hydrat verwandelt hat). Die Dampftension eines Kolloides wechselt in kontinuierlicher Weise mit seinem Wassergehalt. Bei konstanter Temperatur und in einem mit Dampf gesättigten Mittel absorbiert oder verliert das Kolloid so lange Wasser, bis sein Druck gleich dem des Mittels geworden ist; in einem trockenen Mittel wird so wenig Wasser zurückgehalten, daß seine Tension fast Null geworden ist. Die Dampftension ändert sich nicht nur mit der Temperatur, sondern ist auch von den irreversiblen Veränderungen abhängig, welche die Kolloide unter dem Einfluß der Austrocknung oder Erwärmung oder durch andre Mittel erleiden. Der Verlauf der Entwässerung und Wiederaufnahme von

[1]) Compt. rend. **104**, 1796 (1887).

Wasser ist bei einem Kolloid ein ganz andrer als bei einem wahren Hydrat.[1])

Ich bezweifle also die Hinlänglichkeit der Hypothese mehrerer Chemiker (Genther, Henry, Carnelley), welche annehmen, daß man bei der Entwässerung eines Kolloides nach und nach chemische und definierte Verbindungen mit wachsender (aber in bestimmter Weise) Anzahl der Oxydmoleküle (eine Polymerisation) und abnehmender (auch wieder bestimmter) Zahlen von Wassermolekülen, erhalte. Obgleich eine molekulare Kondensation angenommen werden muß, steht der Verlauf der Entwässerung mit dieser Hypothese in Widerspruch.

II. Das Hydrogel der Kieselsäure.

Ich habe die Zusammensetzung dieses durch die Wirkung einer Säure auf die alkalische Lösung der Kieselsäure erhaltenen Hydrogels bereits im Jahre 1879 behandelt [2]) Ich werde es im folgenden mit dem Buchstaben a bezeichnen.

Seither hat E. Grimaux seine Untersuchungen über die Kieselsäure, welche er durch die Zersetzung des Methylsilikats mittels des Wassers erhielt, veröffentlicht. Er erhitzte ein Gemenge von 8 g $(CH_3)_4SiO_4$ mit 200 ccm[3]) Wasser in einem Glaskolben mit Rückflußkühler und destillierte dann den Methylalkohol bis zum $^3/_4$ Teil des Volumens ab. Nach einigen Wochen bildete sich das Hydrogel von selbst.

Diese Lösung, welche vor der Gelatinierung 2,26% SiO_2 enthält, kann bis zur Siedehitze erwärmt werden, ohne sich zu verändern. Um sie in der Wärme zu gelatinieren, ist eine verhältnismäßig große Menge eines Salzes (NaCl, K_2SO_4) erforderlich. In diesem Punkte unterscheidet sie sich von dem Hydrogel a.

E. Grimaux vergleicht die Bildung seines Hydrogels, das ich mit

---

[1]) Während der Drucklegung dieser Arbeit kommt mir eine Abhandlung von Winssinger unter die Augen: Untersuchungen über den kolloiden Zustand (Bull. soc. chim. 20. März 1888). Er gibt verschiedene Methoden an, Metallsulfide in kolloider löslicher Form zu bereiten und ihre Koagulierung zu verhindern. Diese Methoden sind im Prinzip mit den von mir ausgeführten identisch. Ich zitiere noch folgendes aus der Arbeit Winssingers: „Les solutions aqueuses de ces colloides interceptent les rayons lumineux, à la façon des liquides opalescents, alors même qu'elles nous paraissent limpides. Elles absorbent presque totalement les rayons lumineux."

[2]) Archives Néerl. 15, 321.

[3]) Compt. rend. 98, 1437 (1884).

Hydrogel der Kieselsäure	durch rasches Abdrücken getrocknet	der freien Luft ausgesetzt bei ± 15°	mit Wasserdampf ges. Luft ausgesetzt bei ± 15°	trockener Luft ausgesetzt bei ± 15°	bei 100°		nach einer Erwärmung auf 100°		Nach einer schwachen Kalzinierung		Nach starker Kalzinierung[8]) in mit dampf ges. Luft
					In gewöhnlicher Luft	in einem trockenen Luftstrom	Mit H_2O-Dampf. ges. Luft ausgesetzt	der freien Luft ausgesetzt	in mit Wasserdampf ges. Luft	in freier Luft	
	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
a mittels des Kaliumsilikats erhalten	+ 4,3	1,4—1,5[1])	+ 4,0	0,26	0,2	0,17	+ 4,0	$1,4_5$	+ 3,0	$0,4_5$—$0,5_2$ [2])	0,03
ba mittels des Methylsilikats erhalten	± 4,4	2,08	+ 4,2	0,36	$0,3_6$ (0,35)	0,28	1,7	1,6	0,7	0,6	$0,00_3$
bb mittels des Methylsilikats erhalten	± 4,0	1,8			$0,3^2$ (0,3[1]) [3])						
c mittels des Chlorsiliziums erhalten	–	$1,5_7$ ($1,5_5$) [4])	1,8	0,3	$0,2^8$ ($0,2^8$)	0,19		-	$0,2_5$	Spuren	$0,00_0$
d mittels des Fluorsiliziums erhalten (sehr voluminös)		$0,5_3$ [5])	2,25	0,3[6])	0,3[7])	0,24	—	—	0,5	Spuren	0,2

[1]) Carnelley und Walker haben 1,33 H_2O erhalten (Journ. Chem. Soc. 302, 54 [1888]).

[2]) Die Zahl schwankte mit den täglichen Änderungen der Temperatur und Feuchtigkeit der Atmosphäre zwischen $0,4_5$ und $0,5_2$. Mascke findet bei 100° etwas mehr als $^1/_3$ Molekül H_2O (Pogg. Ann. 146, 109).

[3]) Die in der vorstehenden Tabelle in Klammern befindlichen Zahlen beziehen sich auf eine Probe einer neuen Darstellung.

[4]) Langlois (1858) findet für eine aus Chlorsilizium mittels Wasserdampf bereitete Kieselsäure 0,45 H_2O (Ann. Chim. Phys. [3] 52, 331.

[5]) Merz findet bei 20—25° 0,51 H_2O (Journ. f. prakt. Chem. 99, 177 [1886]).

[6]) Fuchs findet 0,33 H_2O (Ann. Chem. u. Phys. 82, 119 [1852]), Merz nach etlichen Wochen 0,30 H_2O, Gottlieb nach vier Monaten 0,25 H_2O (Wien. Akad. Ber. 66, 202). Merz findet die $0,32_8$ H_2O bei 60° ohne Zweifel in gewöhnlicher Luft und nicht in trockener.

[7]) Fuchs findet nach 18 Tagen 0,25 H_2O (1852), Merz 0,28 H_2O, Gottlieb 0,16 H_2O nach sechs Wochen (in einem trockenen Luftstrom?).

[8]) In einem Hempelschen Ofen.

dem Buchstaben b bezeichnen werde, mit der Ätherifikation des Alkohols durch die Zeit, wobei durch Wärme Beschleunigung eintritt. Er nimmt an, daß sich die Kieselsäure vom Methylsilikat als $Si(OH)_4$ abtrennt und daß sich dann zwei Moleküle davon unter Verlust eines Moleküls Wasser vereinigen; diese neuen Moleküle vereinigen sich von neuem unter Abgabe eines Moleküls Wasser, und die Kondensation schreitet so fort, bis sie ihren definitiven Zustand erreicht hat. — Die Annahme, daß dieses Hydrogel das normale Hydrat sei, wird durch die Analysen nicht bestätigt und ist mit der Natur der kolloiden Substanzen auch nicht vereinbar.

Das Hydrogel a enthält nach meinen Bestimmungen in dem Augenblick, wo es sich noch trocken anfühlt, noch 4 Moleküle Wasser, verliert davon in einem trockenen Raum bei gewöhnlicher Temperatur $3^3/_4$ Moleküle, nimmt sie aber in einem mit Wasserdampf gesättigten Mittel wieder auf. Ich habe das Hydrogel b nach der Grimauxschen Vorschrift[1]) bereitet. Es besaß alle die von diesem Forscher beschriebenen Eigenschaften. Ich sammelte auch die durchsichtigen Schichten, welche sich beim Erwärmen der Lösung (behufs Austreibung des Methylalkohols) absetzten (bα); nach einigen Wochen war die ganze Flüssigkeit gelatiniert (bβ). Die Hydrogele bα und bβ wurden durch rasches Abdrücken zwischen Filterpapier ihres flüssigen Wassers entledigt und dann in einer Flasche verschlossen, ehe sie an freier Luft mehr Wasser verlieren konnten.

Ich will nun ihre Zusammensetzung unter verschiedenen Umständen mit derjenigen des Hydrogels a und denen der Hydrogele, welche ich durch die Wirkung des Wassers auf Siliziumchlorid (c) und auf das Fluorsilizium (d) erhalten habe, vergleichen. Die analysierten Quantitäten schwankten zwischen 1 und 2 Gramm, so daß ein Gewichtsverlust von 1 Milligramm wenigstens 0,01 Molekülen H_2O entsprach.

(Siehe die Tabelle auf der vorhergehenden Seite.)

Um den Einfluß der Tension des Wasserdampfes auf die Zusammensetzung des trockenen Kolloides hervorzuheben, gebe ich noch die nachstehende Tabelle an:

(Siehe Tabelle S. 40.)

Aus allen diesen (von Stunde zu Stunde oder von zwei zu zwei Stunden) wiederholten Wägungen ist ersichtlich, daß die Zersetzung mit abnehmender Geschwindigkeit abgenommen hat.

[1]) L. Hensgen. Das Methylsilikat wurde in meinem Laboratorium nach der Methode von Friedel dargestellt; sein Siedepunkt war zwischen 120 und 124°.

Bis zum konstanten Gewicht

	Temperatur	In einem mit Dampf gesättigten Mittel[1]	In gewöhnlicher Luft	In einem durch H_2SO_4 getrockneten Luftstrom
Trockenes mittels des Kaliumsilikats erhaltenes Hydrogel a		Moleküle H_2O	Moleküle H_2O	Moleküle H_2O
	bei $\pm 15^0$	$\pm 4{,}3$ (nach mehreren Tagen)	1,4—1,5	0,26 (nach mehrer. Tagen)[2]
	bei 48^0	1,57 (nach 11 Stunden)	0,33 (nach 8 Stunden)[2]	$0{,}22_9$ (nach 7 Stunden)[2]
	bei 100^0	$0{,}36_7$ (nach 5 Stunden)[2]	0,20	0,14 (nach 3 Stunden)[2]

Sämtliche Bestimmungen beweisen zur Genüge, daß die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Kolloide ihrem Aggregationszustand nach verschieden sind. Die Differenzen treten in dem ungleichen Vermögen, Wasser bei verschiedenen Temperaturen zurückzuhalten, zum Ausdruck. Alle stellen sich bei jeder Temperatur mit der Feuchtigkeit des umgebenden Mittels ins Gleichgewicht. Aus diesem Grunde kann das Kolloid a bei 50 und sogar bei 100^0 in einem mit Dampf gesättigten Mittel mehr Wasser zurückhalten als in einem trockenen Mittel bei 15^0.

Die Hydrogele a und b besitzen, wenn sie gegen 4 Moleküle Wasser absorbiert haben, bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Dampftension als das Wasser; die Hydrogele c und d besitzen diese Tension, wenn sie 1,8 und 2,2 Moleküle absorbiert haben; die Tension nimmt in dem Maße ab, als das Wasser vertrieben wird, und nähert sich der Null, wenn die Zusammensetzung für a $0{,}26H_2O$, für b $0{,}36H_2O$, für c $0{,}3H_2O$, für d $0{,}3H_2O$ geworden ist; denn sie nehmen diese Zusammensetzung in einem durch Schwefelsäure getrockneten Mittel an.[3])

Carnelley und J. Walker haben nahe bei 100^0 $0{,}33H_2O$ gefun-

[1]) Die Substanz wurde in einer kleinen verschlossenen Flasche, welche mit einer Wasser enthaltenden U-Röhre kommunizierte auf 48 u. 100^0 erhitzt. Die Flasche befand sich samt dem U-Rohr in einem Luftbad mit konstanter Temperatur.

[2]) Die Resultate wurden durch Kalzinierung des Rückstandes kontrolliert.

[3]) Man kann verschiedene Trockenheitsgrade unterscheiden:
getrocknet mit Chlorkalzium
„ „ konzentrierter Schwefelsäure
„ „ phosphorpentoxyd (P_2O_5).
Vgl. die Untersuchungen von Dibbits und van der Plaats (dieses Recueil de trav. chim. 6, 45 (1887).

den, aber sie haben das Kolloid a in gewöhnlicher und nicht in trockener Luft erwärmt und sie haben die Erwärmung nur durch zwei Stunden fortgesetzt.

Die leichteste Wasseraufnahme und -abgabe findet beim Kolloid a statt. Es wird durch eine Erwärmung auf 100° und selbst eine kurze Erhitzung bis zur Rotglut am wenigsten verändert, indem durch die Erwärmung auf 100° sein Absorptionsvermögen unverändert geblieben ist und sich auch durch die Kalzinierung viel weniger geändert hat, als bei den andern Kolloiden. — Das Hydrogel b, welches im gelösten Zustand das stabilste ist, hält in einem trockenen Mittel und bei 100° das Wasser mit größerer Energie fest als die drei andern, aber sein Absorptionsvermögen ist durch die Erwärmung auf 100° bedeutend gesunken. Das trockene Hydrogel d ist das voluminöseste von allen und hält an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur die kleinste Wassermenge zurück.

Wenn die Hydrogele in einem trocknenden Mittel auf Temperaturen über 100° erwärmt werden, so verlieren sie noch allmählich Wasser und verändern sich gleichzeitig.

Carnelley und J. Walker haben das Kolloid a[1]) auf höhere Temperaturen (je zwei Stunden auf 35 verschiedene Temperaturen zwischen 15 und 815°) erwärmt. Sie haben bei 159° die gleiche Zusammensetzung erhalten als ich in einem trockenen Mittel bei 15°, und zwar $SiO_2 . {}^1/_4 H_2O$.

Obgleich ihre Zahlen nur einen relativen Wert besitzen, geht aus ihnen dennoch klar hervor, daß die Zersetzung zwischen 50 und 800° eine allmähliche, keine sprungweise ist. — Die Kolloide a, b, c haben nach stärkerer Kalzinierung ihr Absorptionsvermögen für Wasser vollständig eingebüßt. Das sehr voluminöse Kolloid d zieht davon in einem dampfgesättigten Mittel bei 15° noch eine kleine Menge an.

Es bleibt noch die Möglichkeit übrig, daß das Kolloid, wenn es trocken wird, ein wahres Hydrat enthält oder sich ein solches bildet [z. B. $(SiO_2)^4 . H_2O$ oder $(SiO_2)^5 . H_2O$] und daß sich dieses Hydrat im kolloiden Zustand befindet. Indessen gibt es kein Mittel, seine Existenz nachzuweisen. — Sicher ist, daß die Wassermoleküle, welche diese Hydrogele zwischen 15 und 100° in einem feuchten Mittel zu-

---

Die konzentrierte Schwefelsäure absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur in einem abgeschlossenen Gefäß fast den gesamten vorhandenen Wasserdampf.

[1]) Seine Zusammensetzung war ursprünglich $SiO_2 . 1{,}347 H_2O$, während die des meinigen $SiO_2 . 1{,}45 H_2O$.

rückhalten, nicht in der Art wie bei den wahren chemischen Verbindungen, sondern in der für Absorptionsverbindungen charakteristischen Weise gebunden sind. Diese Absorptionsverbindung ist undefiniert und hängt 1. vom molekularen Aggregationszustande des Kolloides, 2. vom Dampfdruck des umgebenden Mittels und 3. von der Temperatur ab.

III. Die kolloide Tonerde und das Tonerdehydrat.

Die Natur liefert uns wirkliche Hydrate der Tonerde, kristallisiert, von bestimmter Zusammensetzung und innerhalb gewisser Temperaturgrenzen stabil. — Der Diaspor ($Al_2O_3 . H_2O$) nach Mitscherlich ist wenigstens bis 100° stabil und in Salzsäure unlöslich. Der Gibbsit[1]) ($Al_2O_3 . 3H_2O$) ist bis über 200° stabil und beginnt bei ungefähr 230° sein Wasser zu verlieren; er ist in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslich (Mitscherlich).

Die Tonerde hingegen, welche man aus den wäßrigen Lösungen seiner Salze mittels Alkalibasen oder Dialyse erhält, ist kolloid, von unbestimmter Zusammensetzung.

Wenn das Hydrogel durch freiwillige Verdunstung trocken geworden ist, hat es an der Luft gewöhnlich die Zusammensetzung:

$$Al_2O_3 . 5{,}5 \text{ bis } 6\, H_2O.$$

Das Kolloid weist betreffs seiner Absorptionsfähigkeit für Wasser je nach der Konzentration der zu seiner Herstellung verwendeten Lösung ein verschiedenes Verhalten auf. Es verändert sich leicht durch die Zeit, Erwärmung usw.

Ich habe in dieser Richtung untersucht:

a″. Ein Hydrogel, welches aus einer Lösung von Al_2Cl_6 mittels Ammoniak erhalten, hierauf lange gewaschen, dann an der Luft getrocknet wurde.

a′. Ein Hydrogel, erhalten aus einer sehr verdünnten Lösung von Aluminiumchlorid (1 Gramm in 1 Liter Wasser), wurde ebenfalls so rasch als möglich gewaschen, an der Luft getrocknet, und in dem Augenblick, wo es sich trocken anzufühlen schien, in eine Flasche eingeschlossen.

---

[1]) Vgl. noch die letzte Analyse von Eustis, Chem. News 48, 98 (1883). Die Analyse liefert $Al_2O_3 . 3{,}16\, H_2O$ mit Spuren von Eisenoxyd und Kieselsäure. Da die beiden letzteren ohne Zweifel Wasser enthalten, ist die Formel wohl $Al_2O_3 . 3{,}00\, H_2O$.

b. Das Hydrogel a″ wurde durch 24 Stunden hindurch mit viel Wasser gekocht, dann an der Luft getrocknet.

c. Das Hydrogel a″ wurde durch 6 Monate unter Wasser liegen gelassen, sodann an der Luft getrocknet, usw.

Die zu den Versuchen verwendeten Mengen schwankten zwischen 2 und 1 Gramm, so daß eine Gewichtsab- oder -aufnahme von 1 mg 0,01 bis 0,02 Molekülen Wasser entsprach.

Eine ausführliche Untersuchung hat mir die nachstehenden Resultate geliefert:

An der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur ist ihre Zusammensetzung fast dieselbe, was bemerkenswert ist:

a′	a″	b	c	Eine Probe aus der Fabrik Tromsdorff	Gefunden von Ramsey[1])	Gefunden von Carnelley und Walker
± 4,3	± 4,45	± 4,4	± 4,4	± 4,3	4,8	4,81 Mol. H_2O

Das Zeichen ± bedeutet die kleinen durch die täglichen Feuchtigkeits- und Temperaturschwankungen bedingten Differenzen.

Der Unterschied dieser trockenen Hydrogele in bezug auf ihr Absorptionsvermögen macht sich geltend, wenn sie einem trockenen oder feuchten Mittel ausgesetzt oder so lange erwärmt werden, bis der Gleichgewichtszustand fast erreicht ist.

	a′	a″	b	c	Ramsay	Carnelley und Walker
In einem mit W. Dampf ges. Mittel bei ± 15°	5,8	4,7	5,1	5,8		
In einem mit c. H_2SO_4 getrockneten Mittel bei ± 15°	$2,6_3$ In 7 Tagen	$1,9_5$ In 5 Tagen	1,99 (1 Tag) 1,7 (2 Tage) 1,6 (9 Tage)	$2,9_5$ In 5 Monaten	2,37	
bei 100° an der Luft St. = Stunden	$2,3_4$ (1 St.) 2,2 (3 St.) 2,2 (5 St.)	1,84 (1 St.) 1,8 (2 St.)	1,85 (1 St.) 1,46 (6 St.) 1,46 (8 St.)	2,9 (2 St.) 2,9 (2 St.)		2,9

Daß sich die Zusammensetzung mit der Dampftension des Mittels ins Gleichgewicht stellt, geht noch deutlicher aus der folgenden Tabelle hervor.

[1]) Journ. of Ch. Soc. **15**, 396 (1877).

Kolloid a″.
Ursprüngliche Zusammensetzung $Al_2O_3 . 4{,}45\ H_2O$.

Temperatur	In einem mit Dampf gesättigten Mittel	An der Luft	In einem trockenen Mittel
	Molek. H_2O	Molek. H_2O	Molek. H_2O
bei 15°	4,7	$4{,}4_5$	$1{,}9_5$ nach mehreren Tagen
„ 100°	2,8 Nach 9 Stunden	1,8	1,56 nach 12 Stunden

Die Zusammensetzung war in einem trocknenden Mittel bei 100° nach neun Stunden noch nicht konstant geworden. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nahm in der Stunde von ungefähr ½ Molekül H_2O bis 0,02 Moleküle ab, hielt jedoch noch an, was ich einer langsamen Veränderung zuschreibe, welche das Kolloid bei dieser Temperatur erleidet und die noch nicht ihren Endzustand erreicht hat.

Diese Kolloide verlieren beim ein- bis zweistündigen Erwärmen auf höhere Temperaturen ungleiche Wassermengen, aber es scheint, daß dieser Unterschied zwischen 250° und 300° zum größten Teil verschwindet.

Temperatur	a′	a″	b	c	Ramsay	Carnelley u. Walker
	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
140°	1,9 (1½ St.)	1,5 (2 St.)	1,48 (3 St.)	2,7 (2 St.)	1,74	—
160°	1,8 (1 St.)	1,4 (1 St.)	—	2,6 (2 St.)	—	bei 171° $2\ H_2O$
200°	1,6 (1 St.)	—	1,4	—	1,4	—
ca. 220°	—	—	—	—	—	bei 220° $1\frac{1}{2}\ H_2O$
„ 250°	1,2 (2½ St.)	—	1,2 (1 St.)	$0{,}9_5$ (5½ St.)	—	bei 242° $1\ H_2O$
„ 300_0	0,9 (2½ St.)	—	1,0 (1 St.)	—	1,0	—

Bei 250 bis 300° haben alle ungefähr $Al_2O_3 . H_2O$ als Zusammensetzung. Im übrigen konnte bei keiner Temperatur zwischen 15° und 300° eine Beschleunigung oder Verzögerung in der Zerfallsgeschwindigkeit festgestellt werden, so daß an die Bildung eines bestimmten Hydrates nicht gedacht werden kann. Nur das Hydrogel c nähert sich nach einem halbjährigen Liegen unter Wasser in seiner Zusammensetzung der Formel $Al_2O_3 . 3H_2O$ und zeigt größere Stabilität. — Daß man früher bei einer bestimmten Temperatur Tonerdekolloide von bestimmter Zusammensetzung vor sich zu haben geglaubt hat,

hängt damit zusammen, daß man sich mit angenäherten Zahlen begnügte und daß die Austrocknung keine vollständige war.[1])

Für das Hydrogel b habe ich in einem trocknenden Mittel (durch k. Schwefelsäure) nach einem Tag 1,99 und bei 100° nach einer Stunde 1,85 Moleküle Wasser erhalten. Nach der ersten Beobachtung würde man auf die Formel $Al_2O_3 . 2H_2O$ schließen, aber es scheint, daß das Gleichgewicht nicht erreicht war. Nach 9tägigem Liegen über Schwefelsäure war die Zusammensetzung $Al_2O_3 . 1{,}6H_2O$ und nach 6stündigem Erwärmen auf 100° $Al_2O_3 . 1{,}4H_2O$; dann blieb das Gewicht nahezu konstant.

Das Hydrogel, welches in einer sehr verdünnten Lösung bereitet worden ist, hält das Wasser und absorbiert es (nachdem es trocken geworden) mit größerer Kraft als jenes, welches in einer weniger verdünnten Lösung bereitet oder welches lange Zeit in kochendem Wasser erhitzt worden ist. Andererseits hat sich die Bindung des Wassers mit der Tonerde durch längeres Aufbewahren des Hydrogels unter Wasser verstärkt. Ich werde darauf später zurückkommen.

In dem Maße als das Kolloid durch die Erwärmung das Wasser verliert, wird es in Säuren und Alkalien immer weniger löslich. Wenn

---

[1]) J. Berzelius schreibt dem trockenen Hydrogel $3 H_2O$ (gefunden 35%, berechnet 34,58%) zu.

Kraemer (1854) gibt an, daß beim Eingießen einer Alaunlösung in Ammoniak ein Niederschlag entsteht, welcher durch Waschen von SO_3 befreit werden kann; über Chlorkalzium getrocknet hatte dieser Niederschlag 35,74% H_2O. Archiv. Pharm. [2], 79, 268.

Mitscherlich (1861) findet etwas mehr als $3H_2O$, gibt aber keine Details über die Bereitungsart an (Journ. prakt. Chem. 183, 468).

Péan de St. Gilles (1855) kocht das Kolloid durch 20 Stunden mit Wasser und erhält eine in Säuren und Alkalien unlösliche Substanz mit 26,6% H_2O (= 2,06 Moleküle) und meint, das Bihydrat erhalten zu haben. Aber auch er gibt keine Details an (Ann. Ch. et Phys. [3] 4, 57). Ich erhielt nach 1 Tag über Schwefelsäure ebenfalls $Al_2O_3 . 2H_2O$ doch war die Verbindung nicht stabil und enthielt nach 9 Tagen nur mehr $1{,}6 H_2O$.

Walter Crum (1854. — Ann. Ch. Pharm. 89, 156) gibt zwei Wasserbestimmungen in trockener Tonerde an, die er mittels des doppeltessigsauren Salzes in löslicher Form erhalten hatte. Das Hydrogel, welches sich in der wäßrigen Lösung durch Hinzufügen einer kleinen Menge Schwefelsäure Kalilauge usw. bildet, hat seine Fähigkeit, färbende Substanzen zu fixieren, eingebüßt. Durch Verdampfen bei einer Temperatur von fast 100° trocken geworden, pulverisiert und nochmals getrocknet, enthält es 25,32% H_2O (= $1{,}9_2$ Moleküle). Da die analysierte Quantität sehr klein (weniger als ein halbes Gramm) war und die Austrocknung nicht bis zum konstanten Gewicht fortgesetzt wurde, bleibt die Zusammensetzung unsicher.

der kolloide, in einer Aluminiumsalzlösung durch Ammoniak hervorgebrachte Niederschlag längere Zeit unter Wasser verbleibt, so verliert er ebenfalls seine Löslichkeit in Salpeter- und Salzsäure[1]) (das Kolloid c).

Die allmählichen Veränderungen, welche die Kolloide der Tonerde erleiden, vermindern ihre Absorptionsfähigkeit für Wasser. Sie nehmen in einem mit Wasserdampf gesättigten Mittel eine kleinere Wassermenge auf und halten davon in einem trockenen Mittel um so weniger zurück, je mehr sie bei höherer Temperatur Wasser verloren haben. Die Zersetzung wird nach und nach weniger umkehrbar.

Das geht aus folgenden Beobachtungen hervor:

	Ursprüngliche Zusammensetzung		Art der Behandlung	Nach einem Aufenthalt in einem feuchten Mittel bei ± 15°		Sodann in einem trockenen Mittel	
	a′	a″		a′	a″	a′	a″
H_2O	5,8	4,7	fühlbar trocken geworden	5,8	4,7	2,6	1,8
„	2,3	1,8	bei 100°	4,4	4,4	2,6	1,8
„	1,8	—	„ 160°	4,2	—	—	—
„	1,2	—	„ 250°	3,5	—	1,75	—
„	0,9	—	„ 300°	3,3	—	1,3	—
„	—	$0{,}06_5$	Nach kurzer Kalzinierung über der Bunsenflamme	—	3,0	—	0,8*)
„	—	—	Nach starker Kalsinierung	1,6	—	0,1	—

* Mitscherlich fand bei 160° 0,5 bis 1,0 Mol. H_2O.

Wasserfrei geworden verändert sich das Kolloid, wie H. le Chatelier[2]) gezeigt hat, bei 850° unter Freiwerden von Wärme noch weiter.

Das Hydrogel der Tonerde absorbiert Säuren, Basen und Salze nicht nur aus der Lösung, aus welcher sie gelatinierte, sondern hat, wenn sie durch Auswaschen gereinigt wurde, auch im trockenen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur diese Absorptionsfähigkeit noch bewahrt. $16^2/_3$ Mol. (= 3365 mgr) trockenes Hydrogel mit der Zusammensetzung $5{,}5\,H_2O$ wurden mit 50 cm³ einer Zehntelnormal-K_2SO_4-Lösung lange geschüttelt.

[1]) Diese Tatsache ist schon lange bekannt. D. Tommasi hat den auf diese Art erhaltenen Körper als eine besondere Modifikation des Hydrates beschrieben (Compt. rend. 93, 231; 1880).

[2]) Bull. soc. chim. 47, 303 (1887).

25 cm³ der ursprünglichen Lösung gaben einen Rückstand von 435 mg

25 cm³ nach dem Schütteln 398⁵ „

somit wurden absorbiert $2 \times 36_5$ mg = 73 mg = $0{,}4_2$ mol. K_2SO_4.

Dieses Absorptionsvermögen ist größer als jenes der Kieselsäure; es ist die Absorption größer als die einfache Aufteilung des Salzes im gesamten Wasservolumen für das an das Kolloid gebundene Wasser ausmacht.

16,66 Mol. des Hydrogels enthalten $16{,}55 \times 5{,}55$ Mol. H_2O $16{,}66 \times 5{,}5 \times 18$ mg = ca. 1,664 cm³. Die Lösung enthielt vor dem Versuch 870 mg Salz.

Wenn das Kolloidwasser das Salz mit der Lösung einfach geteilt hätte, so müßte die Konzentration nach dem Versuch zu $\frac{50 + 1{,}664}{870}$ = 16,8 mg pro cm³ gefunden werden und das Kolloid hätte dann $1{,}664 \times 16{,}8$ mg = $27{,}9^5$ mg = 0,16 Mol. K_2SO_4 absorbiert. In Wirklichkeit aber wurden $0{,}4_2$ Mol. K_2SO_4, also die 2½fache Menge absorbiert.

In dem Maße, als man bei gleichbleibender Menge des Hydrogels und bei konstanter Temperatur die Konzentration und das Volumen der Salz- usw. Lösung vermehrt, steigert sich auch die Menge des absorbierten Stoffes, jedoch in einem abnehmenden Verhältnis.

Walter Crum hat schon im Jahre 1868 beobachtet[1]), daß das aus seiner wäßrigen Lösung durch eine kleine Menge Säure oder Base gelatinierte Hydrogel der Tonerde fast die ganze Menge des fällenden Agens absorbiert. Das frischgefällte Gel hat unzweifelhaft ein stärkeres Absorptionsvermögen als das trocken gewordene. Crum fand, daß 1 Mol. Schwefelsäure genügte, um 16 Mol. in 9000 Mol. Wasser gelöster Tonerde zu gelatinieren; er fand dann im ausgepreßten Gel fast die ganze Säuremenge wieder. Also:

100 Mol. des Hydrogels von Al_2O_3 absorbierten gegen 6 Mol. H_2SO_4 und

100 Mol. des Hydrogels von Al_2O_3 absorbierten gegen 50 Mol. KOH.[2])

[1]) Journ. Chem. Soc. 6, 1.

[2]) R. Warington hat festgestellt, daß 100 Molek. gelatinöse Tonerde beim Digerieren mit den Lösungen verschiedener Salze folgende Mengen derselben absorbieren:

Ich komme jetzt dazu, zu zeigen, daß das Hydrat, welches sich aus der alkalischen Lösung des Kolloids, sei es spontan oder durch die langsame Wirkung der Kohlensäure abscheidet, ein wahres Hydrat ist, das einer chemischen Formel entspricht, das unterhalb 180° beständig ist und welches nicht mehr die Eigenschaften eines Kolloides besitzt, — ganz, wie ich es schon beim Berylliumhydrat gezeigt habe, welches sich beim Abdampfen der alkalischen Lösung bildet.[1])

Bonnsdorff[2]) hat schon 1834 gefunden, daß eine sehr konzentrierte Lösung des Tonerdehydrogels in Kalilauge alsbald eine kristallinische Substanz abscheidet, und daß man den gleichen Niederschlag auch durch die langsame Einwirkung der Luftkohlensäure auf die verdünnte Lösung erhält. Eine einzige Analyse von 1,6 Gramm Substanz gab ihm die Zahl: 34,65% H_2O = 3,01 Moleküle. Dieses war daher das normale Hydrat.

Dieses kristallisierte Hydrat ist, wie man erwarten muß, bei gewöhnlicher Temperatur in den starken Säuren unlöslich, löst sich aber langsam in kochender Salzsäure. Das kohlensaure Alkali läßt sich durch Auswaschen leicht entfernen. —

Ich habe es nach der zweiten Methode in einem geräumigen Silbergefäß mehrmals dargestellt, aber es enthielt stets eine kleine Menge mehr Wasser, als es dem Trihydrat entspricht; doch ließ sich dieser Überschuß leicht wegbringen. Das Hydrat zeigte sich bei starker Vergrößerung mikrokristallinisch.

Ich habe die folgende Zusammensetzung gefunden:

	I	II
An der Luft getrocknet . . .	3,18 Mol. H_2O	3,2
In einem feuchten Mittel	3,3 „ „	
In einem mit Schwefelsäure getrock. Mittel (nach kurzer Zeit)	$3,0_8$ „ „	
Sodann der Luft ausgesetzt . .	3,2 „ „	
Wieder über Schwefelsäure getr.	$3,0_8$ „ „	3,1

4,7 Mol. K_2SO_4
4,0 „ KNO_3
16,3 „ K_2CO_3
8,3 „ $(NH_4)_2SO_4$
31,8 „ $(NH_4)_2CO_3$.

Er hat wohl die Konzentrationen der Lösungen, aber keine Volumina derselben angegeben. Journ. f. prakt. Chem. **104**, 316 (1868).

[1]) Journ. prakt. Chem. 26, 234—237 (1882).

[2]) Pogg. Ann. 27, 275.

BOSTON MEDICAL
JUN 12 1918

Das Hydrat ist also sehr wenig hygroskopisch. Es ist bis gegen 170° beständig[1]):

In einem trockenen Luftstrom { bei 100° (3 St.) . . . $3{,}0_6$ Mol. H_2O ; „ 140° (6 St.) . . . $3{,}0_4$ „ „ ; „ 160° (1 St.) . . . $3{,}0_3$ „ „

Bei 180° beobachtete ich einen sehr langsamen Zerfall.

In einem trockenen Luftstrom: Temperatur bei	Nach einer Erwärmung von	Zusammensetzung	Zerfallsgeschwindigkeit in der Stunde
180°	11 Stunden	$2{,}7_2$ H_2O [2])	0,06 abnehmend bis 0,006 H_2O
200°	20 „	$2{,}2$ „	0,04 „ „ 0,01 „
225°	$4^1/_2$ „	$1{,}4_2$ „	0,17 „ „ 0,08 „
	4 „	$1{,}1$ „	0,08 „ „ 0,05 „
	8 „	$0{,}8$ „	0,05 „ „ 0,03 „
	22 „	$0{,}6$ „	0,03 „ „ < 0,01 „
250°	12 „	$0{,}5_7$ „	+ 0,0025 H_2O
275°	7 „	$0{,}5_{26}$ „	+ 0,006 „
300°	4 „	$0{,}5_{06}$ „	± 0,006 „
320°	6 „	$0{,}47$ „	± 0,006 „

Zwischen 170 und 200° zersetzt sich das Hydrat langsam und mit abnehmender Geschwindigkeit; nach 30 Stunden ist die Formel $Al_2O_3 . 2H_2O$ noch nicht erreicht; dies scheint erst bei 200° der Fall zu sein.

Zwischen 200 und 225° ist die Zerfallsgeschwindigkeit wieder größer und in einigen Stunden wird bei immer abnehmender Geschwindigkeit 1 Molekül Wasser abgegeben; man erreicht $2 Al_2O_3 . H_2O$

[1]) Das Hydrat befand sich in einem kleinen Gläschen, welches in dem Luftbad erhitzt wurde, das ich in dem Journ. von Hoppe-Seyler, Ztsch. f. physiol. Chemie 7, 496 (1883) beschrieben habe und dessen ich mich bei allen meinen Versuchen über 150° bediente. Das Fläschchen wurde in Intervallen von einer oder von zwei zu zwei Stunden gewogen; aus den erhaltenen Zahlen schloß ich auf die Zerfallsgeschwindigkeit (vgl. letzte Kolonne der Tabelle). Über 180° kam das Gefäß in ein andres Luftbad mit doppelter Wandung, das durch einen Gasofen nach Wiesnegg geheizt wurde. Das Fläschchen war mit einem umgekehrten Trichter bedeckt, dessen Hals an einem Tubulus des Bades befestigt war. In dem Trichterrohr waren mittels eines Stopfens das Thermometer und die Röhre angebracht, welche trockene Luft zuführte. An der Seite des Glasgefäßes befanden sich noch zwei Thermometer.

[2]) Eine Probe anderer Bereitungsart ergab:
bei 180° nach 7 Stunden: $Al_2O_3 . 2{,}8 H_2O$
nach weiteren 6 „ $Al_2O_3 . 2{,}7_5 H_2O$.

als Grenze. Carnelley und Walker haben bei der kolloiden Tonerde zwischen 210 und 230° ebenfalls eine Beschleunigung beobachtet.

Zwischen 225 und 230° ist der Zerfall ein außerordentlich träger. Man muß auf über 320° erwärmen, damit das Hydrat in relativ kurzer Zeit auf einen Gehalt von weniger als $\frac{1}{2} H_2O$ herabkommt.

Wenn das Hydrat durch eine Stunde über der Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt worden war, konnte es in einem feuchten Mittel mehr als 3 Moleküle H_2O wieder aufnehmen.

Nach 13 Tagen gefunden $3{,}7^5$ Mol. H_2O.
Aber es blieben nach der Trocknung über H_2SO_4 nur noch ca. 2 Mol. zurück.
Nach 6 Tagen gefunden $2{,}0_2$ Mol. H_2O.

Das Hydrat ist also nicht auf den Zustand des normalen kristallinischen Hydrates zurückgekommen, sondern hat einen ähnlichen angenommen wie die Kolloide nach einer Erwärmung auf eine mehr oder minder hohe Temperatur.

Das normale Hydrat unterscheidet sich dadurch von dem Tonerdehydrogel, daß es keine in Lösung befindliche kristalloide Stoffe absorbiert.

Das zeigt sich darin, daß es leicht gelingt, das Hydrat durch Waschen mit Wasser von der alkalischen Lösung, in welcher es sich gebildet hatte, zu befreien.

Zum Beweis habe ich die folgenden Versuche gemacht, welche die erwarteten negativen Resultate ergaben.

Ungefähr 3 Gramme des normalen Hydrates wurden mit 20 ccm einer Kaliumsulfatlösung behandelt:

10 ccm gaben vor dem Versuch einen Rückstand von 174,8 mg K_2SO_4
10 „ „ nach „ „ „ „ „ 174,9 „ „

Die gleiche Menge des Hydrats wurde mit einer stärkeren Lösung behandelt.

10 ccm gaben vor dem Versuch einen Rückstand von 498,5 mg K_2SO_4
10 „ „ nach „ „ „ „ „ 496,5 „ „
Unterschied 2 mg

Die Differenz von 2 Milligrammen ist unbedeutend und überschreitet kaum die Analysenfehler.

Es ist anzunehmen, daß sich das Hydrat auch noch unter andern

Umständen als durch die Wirkung der Kohlensäure auf die alkalische Lösung[1]) bilden kann.

Das Hydrogel c ist nach einem halbjährigen Verweilen unter Wasser noch nicht kristallinisch geworden, doch hat es Veränderungen erlitten, welche es dem chemischen Hydrat $Al_2O_3 . 3H_2O$ angenähert haben. Es hatte die Zusammensetzung:

in einem feuchten Mittel . . . . . 5,8 H_2O } während 6 Monaten Gewichts konstant
„ „ trockenen „ . . . . . 2,9$_5$ „ }
und verlor nur sehr wenig Wasser bei 100° 2,9 H_2O nach 2 Stunden
konstant „ 6 „

Aber es ist sehr hygroskopisch geblieben und widersteht nicht höheren Temperaturen, wie das kristallinische Hydrat (bis 170°).

	Temperatur bei	Dauer	Zusammensetzung	Zerfallsgeschwindigkeit in der Stunde.
In einem trockenen Luftstrom	115°	3 Stunden	2,8 H_2O	
	125°	13 „	2,6 „	
	140°	3 „	fast konstant	
		4 „	2,5 H_2O	
		3 „	fast konstant	
	160°	4 „	2,3 H_2O	
		3 „	geringer Verlust	
	170°—200°	15 „	1,8 H_2O	
	220°—225°	40 „	0,8$_7$ „	0,17 Mol. H_2O bis $< 0{,}004$
	240°—250°	22 „	0,7$_7$ „	
	280°—320°	19 „	$\pm$ 0,6$_3$ „	

[1]) Becquerel erwähnt ein kristallinisches Hydrat, welches der Formel $3H_2O$ entspricht und das er durch Dialyse einer Lösung erhielt. (Compt. rend. 67, 1061 und 79, 82.)

Daß Kraemer (Arch. Pharm. [2], 79, 268) durch Eingießen einer Alaunlösung in Ammoniak ein chemisches kristallisiertes Hydrat erhielt, erscheint mir zweifelhaft. Er findet wohl 34,5% Wasser, wenn der Niederschlag über Chlorkalzium getrocknet war, aber ich finde in dem Kolloid c nach seinem Verweilen in einem mit Schwefelsäure getrockneten Mittel auch ungefähr 3 Moleküle Wasser.

Gossa (1870) gibt den durchsichtigen Schichten, deren Bildung er beim Liegen eines an Aluminium reichen Amalgams an der Luft beobachtet hatte, die Formel mit $3H_2O$.

Weltzien hat ein Hydrat erhalten, indem er das Metall mit salzsäureübersättigtem Wasser (l'eau oxygenée) behandelte, (Ann. Chem. u. Pharm. 138, 131) ohne jedoch das Produkt zu analysieren. Das Hydrat, welches

Zwischen 100 und 170° zerfällt das Kolloid sehr langsam bis zu einer Grenze von ungefähr $2H_2O$. Von 200 bis 225° ist die Zersetzung eine beschleunigte, wird aber von da ab bis 320° neuerdings sehr langsam.

H. le Chatelier hat (durch seine bekannte Methode) bei 200° ebenfalls eine Stockung in der Erwärmung (was einer Zersetzung entspricht) beobachtet, dann eine zweite, welche bei 360° aufhört. Der Verlauf des Zerfalls zwischen 200 und 320° unterscheidet sich wenig von dem des wahren Hydrates $Al_2O_3 . 3H_2O$; man kann daraus den Schluß ziehen, daß der Unterschied zwischen beiden bei jenen Temperaturen verschwindet.

Das gewöhnliche Kolloid (a′ und a″) verliert sein Wasser viel leichter. (Siehe weiter oben.)

Die in dieser zweiten Versuchsreihe (vorstehende Tabelle) mit dem Kolloid c erhaltenen Zahlen stimmen mit den in der ersten früher erhaltenen (vgl. die Tabelle für das Kolloid c) nicht ganz überein.[1])

Die Erklärung hierfür ist einfach. In der ersten Versuchsreihe ist das Kolloid bei zwei Temperaturen (140 und 160°) durch 2 Stunden, dann 5½ Stunden bei 250° erwärmt worden. In der zweiten Serie (letzte Tabelle) wurde das Kolloid bei sieben Temperaturen durch mehrere Stunden, bis der Verlust in der Stunde ein Minimum geworden war, erwärmt.

IV. Das Kolloid der Zinnsäure.[2])

1. Zinnsäure.

Das Hydrogel von SnO_2, unter dem Namen Zinnsäure bekannt und von der Metazinnsäure verschieden, wird durch Einwirkenlassen

---

sich durch die Einwirkung des Salmiaks auf eine alkalische Tonerdelösung bildet, soll von neuem untersucht werden. Löwes (1860) findet bei 100° die Formel mit $2H_2O$ (Jahr.-Ber. 1860, 132).

[1]) Z. B

	I. Serie	II. Serie
bei 100°	2,9	2,9
„ 140°	2,7	2,5
„ 160°	2,6	2,3
„ 250°	$0,9_5$	$0,7_7$

[2]) Um die Anführungen zu vereinfachen, gebe ich hier die Liste der Forscher, deren Beobachtungen ich erwähnen werde:

1848. H. Rose, Pogg. Ann. 75, 1.
1858. H. Rose, Pogg. Ann. 105, 564.
1859. Löwenthal, Journ. prakt. Ch. 77, 321.
Marignac, Ann. min. [5] 15, 277.

von Wasser auf Zinnchlorid ($SnCl_4$) bereitet, oder aber aus ihrer Verbindung mit den Alkalien durch eine Säure abgeschieden.

Das Zinnchlorid $SnCl_4$ bildet mit wenig Wasser die kristallisierte Verbindung $SnCl_4 . 3H_2O$; mit überschüssigem Wasser ist die Wärmeentwicklung eine bedeutend größere und deutet eine Umwandlung in Zinnoxyd und Salzsäure an; die kalorimetrischen Messungen von Thomsen machen es, da er ein Defizit 3 Kalorien erhielt, wahrscheinlich, daß die beiden Produkte in der einen oder andern Weise verbunden bleiben.

Diese schwache Bindung zwischen SnO_2, $2HCl$ und xH_2O in der Lösung zerfällt durch die Zeit in der Art, daß sich bei genügender Verdünnung der Lösung das Hydrogel absetzt. Diese Zersetzung wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Außerdem verwandelt sich das gelöste Zinnsäurehydrogel allmählich und mit abnehmender Geschwindigkeit in Metazinnsäure (Barfoed).

Wenn die Lösung frisch ist, ist der Prozeß noch umkehrbar, denn durch die Konzentration der Lösung bilden sich von neuem Kristalle von $SnCl_4 . 5H_2O$, $SnCl_4 . 4H_2O$ und selbst mit 8 oder 9 Molekülen Wasser (Gerlach, Nöllner). Gleichzeitig weist eine Volumskontraktion (Gerlach), die in dem Maße zunimmt, als das Wasser aus der Lösung verschwindet, darauf hin, daß sich die Molekularkomplexe $SnO_2 . xHCl . yH_2O$ in $SnCl_4 . zH_2O$ Moleküle verwandeln.

Man kann meiner Meinung nach nicht mit Rose und Michaelis sagen, daß das Zinnchlorid in Lösung sei. Es scheint mir vielmehr, daß es Molekularkomplexe sind, deren Zusammensetzung sich der Formel:

$SnO_2 . xH_2O$, wenn das Wasser im Überschuß vorhanden ist,
$SnO_2 . 2HCl . xH_2O$, wenn es in geringem Überschuß ist,

---

[1]) 1860. Scheurer-Kestner, Journ. f. prakt. Ch. 79, 219.
1861. H. Schiff, Ann. Ch. 120, 47.
Graham, Ann. Ch. 121, 1.
1862. G. Tschmermak, Journ. f. prakt. Ch. 86, 334.
1864. Graham, Ann. de Ch. et Phys. 3, 121.
Weber, Pogg. Ann. 122, 358.
1865. Ordway, Sill. Amer. J. [2] 40, 173.
Gerlach, Jahr.-Ber. 1865, 237.
1867. Barfoed, Journ. prakt. Ch. 101, 368.
Muskulus, Ann. de Ch. et Phys. 13, 95.
1882. P. Austen, Amer. Journ. 285.
1886. Engel, Compt. rend. 103, 213.

$SnO_2 . 2 + x HCl$, wenn die Salzsäure überwiegt, nähert.[1])

Wenn man die Salzsäure oder die Kalilauge, welche das Zinnoxyd in Lösung halten, neutralisiert, so bildet sich das Hydrogel; wenn man aber vorsichtig und in verdünnter Lösung arbeitet, kann der größte Teil der Säure neutralisiert sein, ohne daß sich das Hydrogel absondert.

Wenn man das bei der Neutralisation entstehende Salz, das die Absonderung des Hydrogels bewirkt, in dem Maß als es sich bildet, durch Dialyse entfernt, kann eine sehr kleine Menge Säure oder Kalilauge das Zinnoxyd in Lösung erhalten, ja, es kann das Alkali ganz entfernt werden, ohne daß das Hydrogel herausfällt. In dieser Art hat Graham eine reine, wäßrige, verdünnte Lösung von kolloider Zinnsäure bereitet, welche sich beim Erwärmen in gelöste Metazinnsäure verwandelte. —

Man kann also nicht von einer bestimmten Löslichkeit des Zinnoxyds in den Säuren und Alkalien sprechen. Die Zinnsäure kann als Kolloid in wäßriger Lösung bestehen und kann durch Kalilauge gefällt oder wieder gelöst werden; das endliche Gleichgewicht hängt von der Konzentration und der Temperatur ab. In meiner ersten Abhandlung habe ich gezeigt, in welcher Weise man sich diese Phänomene der Peptisation und Gelatinierung (oder Pektisation) erklären kann, diese Auslegung beruht auf folgenden Versuchen.

Es wurden gleiche Mengen des trockenen[2]) Hydrogels der Zinnsäure mit demselben Volumen verdünnter Kalilauge mit immer steigender Konzentration durch ungefähr 1/4 Stunde geschüttelt; die absoluten Quantitäten der Kalilauge schwankten zwischen 2 und 13 Mol. auf 100 Mol. des SnO_2 — oder 1 Mol. K_2O auf 50 bis 7,7 Mol. SnO_2.

Zuerst löst sich eine große Menge — 10 und mehr Moleküle durch 1 Mol. K_2O — des trockenen Kolloids, aber das erhaltene Gleichgewicht ist sehr instabil; die Verbindung wird vom Wasser aufs neue allmählich zersetzt; man findet daher anfangs mehr gelöste Zinnsäure als später. Die erhaltenen Zahlen stellen einen nur vorüber-

[1]) Engel hat durch Behandlung der Verbindung $SnCl_4 . 5 H_2O$ mit gasförmiger Salzsäure Kristalle von $SnCl_4 . 2 HCl . 6 H_2O$ erhalten. Es sind also Verbindungen von $SnCl_4$, HCl und H_2O in mehreren Verhältnissen möglich.

[2]) Unter „trockenem Hydrogel" verstehe ich stets das frischbereitete, abgepreßte und bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Moment der fühlbaren Trockenheit ausgesetzte Hydrogel.

gehenden Zustand vor; das Hydrogel gelatiniert wieder, wobei fast die gesamte Kalilauge durch das Gel absorbiert wird. Wenn die absolute Menge der Kalilauge 12 Mol. auf 100 Mol. SnO_2 übersteigt, dann löst sich alles und bleibt lange Zeit flüssig. Aber alle diese Zahlen gelten nur für die Konzentration der Versuche und für gewöhnliche

Mol. SnO_2 auf 1 Mol K_2O	Mol. K_2O auf 100 Mol SnO_2	100 ccm Lösung — 100 Mol trockenes Hydrogel des SnO_2 (Zinnsäure).
50	2	Es löst sich zuerst eine kleine Quantität SnO_2, dann fällt sie aus. Fast die ganze Kalilauge wird absorbiert.
25	4	
22	$4^1/_2$	
17	6	Zuerst enthält die Lösung ungefähr $^1/_4$ des SnO^1 als $9_7(SnO_2)K_2O$; später Koagulation d. gelösten Teiles.
16	$6^1/_4$	Die Lösung enthielt anfangs $6_8(SnO_2)K_2O$; die Koagulation d. gelösten Teiles hatte schon begonnen.
13_3	7_5	Zuerst enthielt die Lösung die Hälfte der SnO_2 als $(11_1\ SnO_2\ K_2O$, dann $8_3(SnO_2)K_2O$, endlich Koagulation.
11_4	$8{,}7_5$	. . . . 7_6 bis $9(SnO_2) \cdot K_2O$ opalisierende Lösung.
10	10	Zuerst enthielt die Lösung $^8/_{10}$ der SnO_2 als 10 bis $9(SnO_2) \cdot K_2O$; viel später Koagulation.
9_8 u. 8_3	11_4 u. 12	Lösung.
$7_{,7}$	13	Lösung.

Temperatur.[1]) Unter dem Mikroskop beobachtete ich sehr häufig, daß ein Teil der Gelatine nach einer gewissen Zeit kristallinisch (feine Nadeln) wurde.

Dies ist also keine chemische Verbindung zwischen SnO_2 und K_2O, welche in wäßriger Lösung vorkommt, sondern es sind Molekularkomplexe von mit der Konzentration und Temperatur sehr veränderlicher Zusammensetzung. Wenn sich das Hydrogel aus der Lösung abscheidet, bildet es mit veränderlichen, aber stets kleinen Alkalimengen Absorptionsverbindungen, welche auch von der Konzentration und Temperatur abhängen. In dieser Hinsicht besitzt das Hydrogel nach meiner Ansicht noch gewissermaßen die Natur des flüssigen Zustandes.

Wenn hingegen die kolloide Lösung des Hydrogels in der verdünnten Kalilauge durch Hitze abgedampft wird, so bildet sich die

[1]) Weber hat durch Auflösen der Zinnsäure in Kalilauge (solange sich die Lösung noch filtrieren ließ) $5 . 2SnO_2 . K_2O$ erhalten. Diese Zahl ist ganz zufällig.

chemische Verbindung, denn es scheiden sich Kristalle von bestimmter Zusammensetzung ab:

$SnO_2 . K_2O . 3H_2O$; $SnO_2 . Na_2O . 3H_2O$
(Ordway, Frémy, Marignac).

Man kann noch andere mit 5, 8, 9 H_2O erhalten.

Wenn die Lösung durch Alkohol gefällt wird, so nimmt der letztere die Stelle des Wassers ein und es setzt sich eine Absorptionsverbindung ab. Ordway erhielt 5 bis 17 Mol. SnO_2 auf 1 Mol. K_2O im Niederschlag.

Wie mit der Kalilauge, Salzsäure, Schwefelsäure kann das Hydrogel der Zinnsäure auch mit Ammoniak, Salpetersäure, Weinsäure usw. lösliche Molekularkomplexe bilden: Beim Verdünnen oder Erwärmen der Lösung werden die Komplexe (mit Salz-, Salpetersäure, Kali-, Natronlauge) zerlegt und die Zinnsäure kann nun gelatinieren. Gleich der Salzsäure hat auch die Weinsäure die Fähigkeit, die gelöste Zinnsäure vor ihrer allmählichen Umwandlung in die Metazinnsäure zu bewahren; dieses Vermögen hängt auch noch von der Konzentration der Säure ab (Barfoed). Die Orthophosphorsäure hingegen beschleunigt die Gelatinierung (Pektisation) einer Lösung von $SnCl_4$ (H. Rose).

Die Alkalisalze usw. beschleunigen die Pektisation einer wäßrigen, salzsauren oder alkalischen Lösung der Zinnsäure, wie dies für Kolloide charakteristisch ist; das Salz wird bis zu einer bestimmten Quantität absorbiert. Desgleichen absorbiert, wie ich dies bereits gezeigt habe, das trockene Hydrogel Säuren und Salze aus der wäßrigen Lösung und bildet Absorptionsverbindungen in unbestimmten Verhältnissen.[1]) Es tritt die Frage auf, ob diese Verbindung nicht unter den Ursachen, welche die Zinnsäure gelatinieren, mit ins Spiel tritt, sobald man zur wäßrigen Lösung derselben eine geringe Salzmenge hinzufügt.

In diesem Hinblick scheint mir die Beobachtung von Barfoed bemerkenswert. In einer verdünnten Lösung von $SnO_2 + 2HCl$ bewirkt ein Schwefelwasserstoffstrom zunächst einen kolloiden weißen Niederschlag, welcher eine undefinierte Verbindung von SnO_2 mit H_2S ist (vgl. E. Grimaux[1])). Das Schwefelwasserstoffgas ruft also die Abscheidung des Hydrogels hervor, indem es mit ihm eine Absorptionsverbindung bildet. Allmählich verwandelt sich dann der Niederschlag unter gleichzeitiger Gelbfärbung in kolloides Zinnsulfid (SnS_2). Je

[1]) Journ. f. prakt. Ch. 23, 324—349, 379—495 (1881).
[2]) Grimaux, Compt. rend. 98, 105 und 1336.

mehr Salzsäure man vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs der Lösung zusetzt, desto früher bildet sich das gelbe Zinnsulfid, ohne Zweifel deshalb, weil die Reaktion sich jetzt zwischen H_2S und den Molekülen der Zinnsäure abspielt, welche mit der Salzsäure stärker gebunden sind und sich mehr der Verbindung $SnCl_4 . xH_2O$ annähern. Es ist klar, daß bei einem Überschuß von Salzsäure die Reaktion im entgegengesetzten Sinne verläuft. — $SnCl_4 + H_2S \rightleftarrows SnS_2 + 2HCl$, so daß sich das Sulfid nicht bilden kann.

Löwenthal hat gefunden, daß eine Lösung von $SnO_2 . 2HCl$ mit einer Lösung (von bestimmter Konzentration) von Ferrocyakalium im Überschuß eine kolloide Fällung der ganzen Zinnsäure, verbunden mit einem Molekül Ferrocyan gibt. Es bleibt zu untersuchen übrig, ob dieses eine Molekül nur zufällig ist und ob der Niederschlag wirklich Ferrocyanzinn ist. Wenn hingegen umgekehrt das Ferrocyankalium einem Überschuß der salzsauren Lösung von Zinnsäure hinzugefügt wird, dann können sich bis zu 10 Mol. Zinnsäure mit 1 Mol. Ferrocyan niederschlagen. Das Alkalisalz, welches sich bildet und das auch die Absorptionsverbindung sein kann, ruft die Trennung und Ausflockung der Zinnsäure hervor. Beim Waschen des Niederschlags zerteilen sich die Flocken und die Moleküle nehmen wieder einen Zustand unendlicher Verteilung an.

Die Verbindungen des Zinnsäurehydrogels mit den Erdalkalimetallen sind gleichfalls undefiniert.

Das aus der salzsauren oder alkalischen Lösung durch Dialyse oder durch die Wirkung des Kalziumkarbonates auf die wäßrige Lösung des Chlorides erhaltene Hydrogel der SnO_2 besitzt alle Eigenschaften der Kolloide oder Gele (siehe die erste Abhandlung). Ich werde es durch den Buchstaben a^α unterscheiden. Trocken geworden, erscheint es bei 750facher Vergrößerung noch amorph.

Durch die Einwirkung der Kohlensäure auf die alkalische Lösung scheidet sich wohl eine körnige Substanz ab, welche leichter als das Hydrogel ausgewaschen werden kann (Austen), die ich aber als noch nicht kristallinisch fand.

Bei einer 750fachen Vergrößerung erscheint sie kleinkugelig; sie ist noch hygroskopisch und von undefinierter Zusammensetzung; ich bezeichne sie mit a^β.

Ich habe es bereitet: 1. durch einen Kohlensäurestrom (a_1^β). 2. durch langsame Einwirkung einer Kohlensäureatmosphäre (a_2^β). 3. durch die noch langsamere Wirkung der gewöhnlichen Atmosphäre (a_3^β). In dem letzteren Fall waren die erhaltenen Kügelchen größer,

Die Zusammensetzung wurde gefunden:

	Moleküle Wasser				
	a^{α}	a_1^{β}	a_2^{β}	a_3^{β}	
In dem Moment, wo die Substanz fühlbar trocken geworden	3 bis 3,5 (Von verschiedenen Präparaten)	2,7	± 3,0	—	
An der Luft	2,5 bis 2,7 (von verschiedenen Präparaten)	2,5	—	1,84	Frency und Weber 2,4 bis 2,5
In einem feuchten Mittel	2,7 bis 3	3,3	—	—	

Die trockene kolloide Zinnsäure hat bei einem Wassergehalt von ungefähr 3 Molekülen die gleiche Tension wie das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Indessen hängt dieser Wassergehalt noch von der Bereitungsart des Kolloides ab, denn das Kolloid a_3^{β} hält an der Atmosphäre mehr Wasser zurück als das Kolloid a_1^{β}.

Die Tension wird nahezu Null, wenn das Kolloid noch gegen 1 Molekül Wasser zurückhält:

Ursprüngliche Zusammensetzung		In einem trockenen Mittel bei ± 15°	Geschwindigkeit des Zerfalls pro Tag
Molek. Wässer		Molek. Wässer	
3,3	a^{α}	1,3 nach 2 Tagen*) 1,0 „ 7 „	1,2 H_2O, abnehmend bis < 0,03 H_2O in 7 Tagen
$2,7_0$	a_1^{β}	1,07 „ 16 „	1,06 H_2O, abnehmend bis > 0,003 H_2O in 16 Tagen**)
$2,9_4$	a_2^{β}	0,99 „ 7 „	1,4 H_2O, abnehmend bis > 0,04 H_2O in 7 Tagen
$1,8_4$	a_3^{β}	1,3 „ 5 „ 1,17 „ 12 „ 1,04 „ 46 „	0,35 H_2O, abnehmend bis > 0,002 H_2O in 46 Tagen

* Weber gibt die Zahlen 1,2 bis 1,05 an.

** Die Details dieses Versuchs sind folgende:

1. Tag	1,06 Mol. H_2O	1,06
2. „	$0,21_1$ „ „	$0,21_1$
3., 4., 5. „	$0,23_1$ „ „	$0,07_7$
6.—7. „	$0,03_6$ „ „	$0,01_8$
7.—13. „	$0,08_4$ „ „	$0,01_4$
13.—16. „	$0,01_0$ „ „	$0,00_3$
16 Tage	$1,6_3$ Mol. H_2O	

Die Versuchsproben waren sehr fein pulverisiert.

Die abnehmende Geschwindigkeit des Zerfalles weist darauf hin, daß man es nicht mit den Hydraten $SnO_2 . 3H_2O$, $SnO_2 . 2H_2O$, $SnO_2 . H_2O$, zu tun hat, welche bei konstanter Temperatur gleichbleibende Dampfdrucke haben. Im Gegenteil: der Dampfdruck als auch die Zerfallsgeschwindigkeit ändern sich bei diesen Kolloiden kontinuierlich; gleichzeitig verändert sich das Kolloid. Es nimmt in einem feuchten Mittel auch nur einen Teil des Wassers auf, welches es enthalten hatte:

Aus einem trockenen $\int a$
Mittel in ein feuchtes $\left| 2{,}3 \text{ bis } 1{,}95\, H_2O \right.$ (aus zwei Bereitungen).

Das ist ungefähr ein Molekül H_2O weniger, als es ursprünglich enthalten hatte.

Das Kolloid setzt sich mit der Dampftension des Mittels ins Gleichgewicht. Bei 55° z. B. hält es in einem feuchten Mittel mehr Wasser (1,82 H_2O) zurück, als bei 15° in einem trockenen Mittel (1,0 ungefähr).

Ursprüngliche Zusammensetzung	a^{β}_{2} 2,94 Mol. H_2O	Geschwindigkeit des Zerfalls in der Stunde
bei 55° in einem feuchten Mittel	1,82 Mol. H_2O	In 9½ Stunden abnehmend von $> 0{,}33$ bis $< 0{,}03\, H_2O$
sodann bei 55° in einem trockenen Mittel	$0{,}90_8$ „ „	In 7 Stunden abnehmend von $> 0{,}31$ bis $0{,}01\, H_2O$
weiter bei 55° in einem trockenen Mittel	$0{,}89_5$ „ „	nach weiteren 4 Stunden $\pm 0{,}004\, H_2O$

Bei 55° enthält es in einem trockenen Mittel erwartungsgemäß weniger als bei 15°.

Wenn man das Kolloid a^{α} bei 55° einem trockenen Luftstrom aussetzte, war das Resultat dasselbe:

Ursprüngliche Zusammensetzung	2,95 H_2O	Zerfallsgeschwindigkeit in der Stunde
bei 55°, in einem trockenen Mittel,		
nach 10 Stunden	1,09 H_2O	$> 0{,}36$ bis $< 0{,}11$ Mol. H_2O
noch 5 „	0,91 „	$\pm 0{,}03$ Mol. H_2O.
„ 6 „	0,89 „	$\pm 0{,}003$ „ „
21 Stunden		

Bei 100° geht der Zerfall noch mit einer größeren Geschwindigkeit vor sich, aber ein stabiles Gleichgewicht stellt sich erst nach sehr langer Zeit ein.

Die von Graham und Schaffner angegebene Zusammensetzung $SnO_2 . H_2O$ wird in einem trockenen Luftstrom in weniger als einer Stunde erreicht.

Wenn der Wassergehalt auf 0,7 H_2O herabgesunken ist, ist der Wasserverlust nur mehr ein minimaler:

	Ursprüngliche Zusammensetzung	a^{α}	a_1^{β}	a_2^{β}	a_2^{β}	a_3^{β}
		3,3 bis 2,7 H_2O	Nach dem trock. Mittel 1,08 H_2O	Nach 55° 0,89 H_2O	2,94 H_2O	1,04 H_2O
bei 95° bis 100° in einem trockenen Luftstrom	Nach $^1/_2$ Stunde	—	1,04	—	—	—
	„ 1 „	—	0,98	0,77	$0,96_3$	0,98
	„ 2 „	0,89	—	0,72	0,91	—
	„ 3 „	0,83	—	—	—	$0,92_7$
	„ 4 „	0,79	—	—	—	—
	„ 5 „	$0,75_5$	—	0,70	—	$0,87_8$
	„ 7 „	—	—	0,69	—	0,83
	„ 9 „	0,74	—	—	—	—
	„ 11 „	—	—	0,69	—	0,69
						nach mehreren Stunden

Das Kolloid a_3^{β} ist von den dreien das beständigste. Es folgt daraus, daß der Zerfall bei 100° ein rascherer ist, wenn das Kolloid in einem trockenen Mittel und durch Erwärmen auf 55° bereits Wasser verloren hat.

Bei 105, 120, 160° geht die Zersetzung in der gleichen Weise vor sich; sie nimmt bei jeder Temperaturerhöhung zuerst zu, dann ab.

	a_1^{β}	a^{α}
Ursprüngl. Zusammensetzung 1,07 H_2O (Nach 16 Tagen in einem trock. Mittel)		
$^1/_2$ Stunde auf 95°	0,99 „	
$1^1/_2$ „ „ 105°	0,88 „	
4 „ „ 110°	0,74 „	
3 „ „ 120°	0,72 „	
3 „ „ 145°	0,60 „	
4 „ „ 165°	0,56 „	bei 150°, 0,7 H_2O

Carnelley und Walker[1]) haben nach ihrer Methode folgende Resultate erhalten:

[1]) Vgl. die erste Abhandlung S. 13 und 31.

bei 99° . . . . 1,0 H_2O
gegen 250° . . . . 0,5 „
bei 360° . . . . 0,33 „

Zwischen 700° und 800° vollständige Entwässerung.

Sie haben bei 385, 440, 655° Farbenänderungen beobachtet, welche noch weitere Umwandlung verraten.

In einem trockenen Mittel:

Erhaltene Zusammensetzung	bei 15°	bei 55°	bei 100°	bei 105°	bei 110°
1,00 (ca.) H_2O	Nach mehreren Tagen	in 8 Stunden	in $^1/_2$ Stunde	—	—
0,89—0,9 „	—	in 15 „	in 2 Stunden	in ± 1 Stunde	—
0,79—0,8 „	—	—	„ 4 „	—	in 1 Stund.
0,75 „	—	—	„ 5 „	—	—
0,74 „	—	—	„ 9 „	—	in 4 Stund.
0,70 „	In 21 Stunden bei 55° und dann 5 Stunden bei 100°			—	—

Beim Durchschauen der nebenstehenden Tabelle sieht man, daß bei 15, 55, 100, 105, 110° dieselbe Zusammensetzung in verschiedenen Zeiten erreicht wird; bei jeder Temperaturerhöhung ist die Geschwindigkeit der Zersetzung größer, aber sie nimmt bald wieder einen minimalen Wert an, z. B.:

Die Zersetzung ist unbedeutend geworden
bei 15° in 1 bis 2 Monaten,
„ 55° nach 1 Tag,
„ 100° nach mehreren Stunden,
„ 120° nach wenigen Stunden.

Diese Tatsachen stehen mit einer allmählichen Veränderung des Kolloides im Einklang. Die Dampftension des Kolloids nimmt bei jeder Temperatur in dem Maße ab, als das Wasser ausgetrieben wird. Ebenso verraten die Reagentien, welche zur Unterscheidung der Zinnsäure von der Metazinnsäure dienen, daß eine Veränderung vor sich gegangen ist (vgl. das folgende Kapitel).

2. Modifikation der Zinnsäure.

(Die sogenannte Metazinnsäure.)

J. Berzelius, H. Rose und E. Frémy haben zwei allotrope Zustände des kolloiden Zinnoxyds angenommen, die Zinnsäure und die Metazinnsäure; man kann sie durch spezifische Reaktionen unter-

scheiden und sie haben ein verschiedenes Äquivalent sowie einen verschiedenen Neutralitätswert. Musculus hat geglaubt, noch einige intermediäre Hydrate annehmen zu müssen, von denen jedes ein bestimmtes Äquivalent hätte und ein Kaliumsalz bilden könnte.[1]) Alle diese Beobachtungen von J. Berzelius, H. Rose, Löwenthal, Barfoed, Musculus könnten meiner Meinung nach unter einen Hut gebracht werden, wenn man die Veränderungen des Zinnsäurekolloids, deren Endzustand mit der sogenannten Metazinnsäure zusammenfällt, als allmähliche betrachtet. Diese Modifikationen finden in einer verdünnten Zinnsäurelösung in gleicher Weise statt wie an der trockenen Zinnsäure. Der Einfachheit halber werde ich mich für das zuerst aus einer frischen sauren oder alkalischen Lösung von $SnCl_4$ erhaltene Kolloid des Zeichens a, für die Metazinnsäure des Zeichens b bedienen.

Man hat die Zinnsäure und Metazinnsäure durch folgende Reagentien unterschieden:

Das Kolloid a ist in Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, Kali- und Natronlauge, in den Alkalikarbonaten löslich; es wird durch Zinnchlorür nicht gefällt.

Das Kolloid b ist in verdünnter Kalilauge und verdünnter Salzsäure löslich; es kann durch Erwärmen der durch Dialyse bereiteten (Graham) wäßrigen Lösung von a ebenfalls in wäßriger Lösung erhalten werden. Es kann also wie a mit wenig Kali und wenig Salzsäure lösliche Molekularkomplexe bilden, aber diese Lösungen werden durch konzentrierte Salzsäure gefällt; ebenso fällen: Schwefel-, Salpeter-, Arsen-, arsenige Säure, die Chloride, Karbonate und Sulfate der Alkalien, Zinnchlorür (gelber Niederschlag). Das Hydrogel b absorbiert bei seiner Abscheidung eine bestimmte Menge Säure, Base oder Salz. Die Schwefel- und Salpetersäure können mit b nicht lösliche Komplexe bilden wie mit a.

Während eine Lösung von a in Kalilauge beim Eindampfen Kristalle einer chemischen Verbindung gibt, liefert die Lösung b nur eine Absorptionsverbindung des Kolloids mit dem Alkali.

Das Kolloid b verliert in einem trockenen Mittel oder durch Erwärmung sein Wasser viel leichter als a. Wenn a in der Zeit oder

---

[1]) $SnO_2 . K_2O$ Salz der Zinnsäure (das krist. Salz).
$SnO_2 . 2K_2O$, $SnO_2 . 3K_2O$ } Salze der intermediären Säuren (kolloid).
$SnO_2 . 5K_2O$ Salz der Metaninsäure (kolloid).
Es ist nicht bewiesen worden, daß diese Stoffe definierte Verbindungen sind. Musculus selbst gesteht, daß sie sehr unbeständiger Natur sind.

durch längeres Erwärmen auf 50° oder 100° sein Wasser verliert, verwandelt es sich allmählich in b.

Wenn eine salzsaure Lösung von a (bereitet durch Behandlung von $SnCl_4$ mit Wasser oder durch Lösen von a in Salzsäure) verdünnt und sich selbst überlassen wird, so beginnt alsbald die allmähliche Umwandlung in b; der Verlauf dieser Veränderung verzögert sich und die Verwandlung wird niemals vollständig. Sie wird durch Verdünnung begünstigt, durch einen Überschuß von Salzsäure verzögert oder gehemmt, ebenso durch Weinsäure, und durch Temperaturerhöhung beschleunigt.[1]) Die Molekularkomplexe von SnO_2 und HCl zerfallen und das gelöste Kolloid a geht in b über.

Die Umwandlung wird durch Salpetersäure, besonders bei erhöhter Temperatur (Weber), in kurzer Zeit vollzogen.

Durch die Einwirkung von mehr verdünnter und gekühlter Salpetersäure auf das Zinn bildet sich zunächst eine Lösung, welche a enthält und später beim Erwärmen das Kolloid b absetzt (Weber).

Selbst bei längerem Verweilen unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich das Hydrogel a allmählich in b; die Geschwindigkeit dieses Prozesses wächst mit steigender Temperatur (Musculus).[2])

Das durch Dialyse in wäßriger Lösung erhaltene Kolloid verwandelt sich auch durch die Wirkung der Wärme in gelöstes b (Graham), aber es ist noch nicht erwiesen, daß diese Umwandlung eine vollständige ist.

Das Hydrogel a, welches ich ganz frisch bereitet hatte:

a^{α} durch Sättigung der frischen Zinnchloridlösung ($SnCl_4$ aq.) mit Kalziumkarbonat oder Lauge,

a^{β} durch Sättigung der frischen alkalischen Lösung von $SnCl_4$ aq. mit Kohlensäure,

hat die oben beschriebenen Reaktionen von b, selbst nachdem es bei gewöhnlicher Temperatur durch Abpressen getrocknet worden war, nicht gegeben.

---

[1]) Dies wurde von H. Rose und Löwenthal gefunden und ich habe es durch meine Versuche ebenfalls bestätigt. Löwenthal hat den Verlauf des Umwandlungsprozesses in mehr oder minder verdünnten Lösungen am ersten Tag, in den ersten Wochen, nach einem Jahr und weiter hinaus beobachtet.

[2]) Rose behauptet mit Unrecht, daß sich a unter Wasser nicht verändert.

Wenn jedoch das trockene Kolloid a mit Wasser erwärmt (auf unter 100°), wenn es lange Zeit ohne Wasserverlust (seine Zusammensetzung war $SnO_2 \cdot 3H_2O$) in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt oder auf 55° oder 100° erwärmt wurde, dann ist es in konzentrierter Salzsäure nicht mehr vollständig löslich und gibt mit Salpeter-, Schwefelsäure und Zinnchlorür mehr oder weniger die Reaktionen von b. Es hat also eine partielle Umwandlung stattgefunden.

Ich habe über das in b enthaltene Wasser und über die alkalische Lösung von b einige Beobachtungen gemacht.

Das Kolloid war durch die Einwirkung der konzentrierten Salpetersäure auf das Zinn bereitet und mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen worden. Man kann annehmen, daß die Umwandlung in b vollständig vor sich gegangen ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur trocken geworden, enthielt es (zwei Bereitungen) . .	2,2 Mol. H_2O[1])
absorbierte in einem dampfgesättigten Mittel nur wenig Wasser, es enthielt	$2{,}2_6$ bis $2{,}2_7$ Mol. H_2O
und behielt bei gewöhnlicher Temperatur .	2,0 „ $2{,}2_5$ „ „

Die mit den täglichen Schwankungen der Temperatur und Feuchtigkeit zusammenhängenden Veränderungen in der Zusammensetzung sind sehr klein.

In einem trockenen Mittel verliert es sein Wasser in zwölf Tagen	0,8 Mol. H_2O[2])
dann bleibt es fast konstant, bei 100° in einer Stunde enthält es	$0{,}6^8$ „ „ [3])
nach wenigen Stunden enthält es	$0{,}6^0$ „ „ [4])

Beim Vergleich dieser Zahlen mit denen der Zinnsäure findet man auch, daß sich das Kolloid a bei der Erwärmung in b verwandelt. Die Zusammensetzungen werden mehr und mehr untereinander gleich:

---

[1]) Weber hat ebenfalls 2,28 bis 2,24 H_2O gefunden.

[2]) Diese Zahl wurde öfter erhalten. Vgl. die erste Abhandlung. Weber fand 1,00.

[3]) Schaffner fand 0,7 H_2O.

[4]) Ich habe einen Teil dieser Bestimmungen bereits in den Archives Néerlandaises Bd. XV publiziert.

	a	b
Bei 15° in einem trockenen Mittel, nach einigen Tagen . .	nahe bei 1,0 H_2O	0,8 H_2O
„ 100° nach einer Stunde oder weniger	etwas unter 1,0 H_2O	0,68 „
„ 100° nach mehreren Stunden .	0,69 „	0,60 „
„ 145°	0,6 „	0,58 „ nach 5 Std.
„ 165°	0,56 „	—
„ 175°	—	0,53 „ „ 4 „
„ 185°	—	$0,48_7$ „ „ 4 „ [1])

Das einmal aus einer wäßrigen, einige Wochen alten Lösung von $SnCl_4$ dargestellte Kolloid a enthielt in einem trockenen Mittel unter 1 Molekül Wasser und nach 40 Tagen $0,84_6$ H_2O. Fast die gleiche Anzahl enthält das Kolloid b in einem trockenen Mittel.

Die Absorptionsfähigkeit von b für Wasser nimmt nach dem Erwärmen ab. Das trockene Kolloid, welches noch in einem mit Dampf gesättigten Mittel $\pm 2,3$ H_2O enthielt, nimmt, nachdem es in einem trockenen Mittel $\pm 1,5$ H_2O verloren hat, in einem dampfgesättigten Mittel nur $\pm 0,9$ H_2O auf. Nach einer Erwärmung auf 100° enthält es $\pm 0,7$ H_2O. Nach einer Kalzinierung absorbiert es in einem dampfgesättigten Mittel nur mehr 0,28 Moleküle Wasser.

Nach einer starken Kalzinierung büßt es sein Absorptionsvermögen für Wasser so weit ein, daß es an der Luft nicht mehr hygroskopisch ist.

Das Kolloid b absorbiert aus einer Lösung Schwefel-, Salpeter-, Salz- usw. Säure, Kali- oder Natronlauge, Alkalisalze in Mengen, welche nicht nur von der Konzentration der Lösungen und der Temperatur, sondern auch von dem Zustand (ob bei verschiedenen Temperaturen getrocknet) des Kolloids selbst[1]) abhängig sind. Ich werde darauf in einer folgenden Abhandlung zurückkommen.

Die Absorption der Alkalien und ihrer Lösungen wird durch die Lösung des Kolloids komplizierter.

Wie beim Kolloid a kann man auch beim Kolloid b nicht von einer bestimmten Lösung in Kalilauge im wahren Sinne des Wortes sprechen. Eine kleine Menge verdünnter Lauge läßt etwas vom trockenen Kolloid b in wäßrige Lösung treten (Peptisation), sodann

[1]) Diese Zahl wurde durch Kalzinierung des Rückstandes kontrolliert. Gefunden 0,487 H_2O, also vollkommen übereinstimmend.

[2]) Vgl. meine Abhandlung im Journ. f. prakt. Chem. 23, 331—340 (1881).

werden die Molekülkomplexe des SnO_2 mit der Lauge und dem Wasser durch das Wasser allmählich zersetzt, so daß die Lauge neuerdings einen weiteren Teil von b in Lösung bringen kann.

100 ccm-Lösung Ursprüngliche Zusammensetzung		Mol. SnO_2 gelöst	Zusammensetzung nach einem eine bestimmte Zeit dauernden Schütteln	
			Zur Lösung Mol. SnO_2 auf 1 Mol. K_2O	ungelöst Mol. SnO_2 auf 1 Mol. K_2O
Mol. SnO_2	Mol. K_2O			
100	1,96$_5$	8,2 %	18 (SnO_2) 1 (K_2O)	62 (SnO_2) · 1 (K_2O)
100	2	4,7 „	9,$_1$ „ „	64 „ „
100	3,75	6 „	18,$_8$ „ „	28 „ „
100	4	19,6 „	15,$_6$ „ „	29 „ „
—	5,7	5 „	19,$_2$ „ „	28 „ „
100	6	57,7 „	15,$_5$ „ „	18,$_6$ „ „
100	8	93,2 „	12,$_2$ „ „	18,$_2$ „ „
100	8,3	fast 100 „	12 „ „	— —

Die Lösungen opalisierten, was darauf hinweist, daß sich die gelöste Zinnsäure im kolloiden Zustand befand. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Zusammensetzung der Lösung außerordentlich schwankt.[1]) Während sich ein Teil des Kolloides durch die Kalilauge löst, absorbiert ein anderer dieselbe.

Die erhaltenen Zahlen stellen nur einen momentanen und labilen Zustand vor. Wenn zuerst durch die Wirkung von wenig Kalilauge eine große Menge des Kolloides in Lösung gebracht wird, kann sich später von neuem ein Teil als Hydrogel absetzen und Kalilauge mitreißen. Die ganze Lösung kann gelatinieren. Die Verdünnung der Lösung übt gleichfalls einen großen Einfluß aus.

Wenn die Kali- oder besonders Natronlauge im Überschuß vorhanden ist, dann wird das Kolloid niedergeschlagen und absorbiert eine beträchtliche Menge des Alkalis.

Die von E. Frémy, Weber, Musculus als Zusammensetzung eines sogenannten Kalium- und Natriummetastannates angegebenen Zahlen haben als solche keinen Wert. Die analysierten Produkte waren weiter nichts als Hydrogele von b, welche unter verschiedenen Umständen eine bestimmte, von diesen Umständen abhängige Mengen

[1]) J. Berzelius gibt an, daß sich 16 Moleküle Zinnsäure in einer Auflösung von 1 Mol. K_2O auflösen können.

Alkali absorbiert, und die durch das Waschen mit Alkohol einen Teil davon verloren hatten. Auch diese Zahlen sind sehr verschieden.[1])

Die Wirkung der Salzsäure ist ähnlich, nur mit dem Unterschied, daß die Säure konzentriert genommen werden muß, damit sich Molekülkomplexe bilden können, welche sich dann durch die Verdünnung mit Wasser lösen. Barfoed hat beobachtet, daß für 1 Molekül von b ungefähr 1 Molekül konzentrierte Salzsäure genügt, aber diese Zahl hat keinen absoluten Wert. In der verdünnten Lösung zerfallen die Komplexe von neuem. Sie bilden sich wieder und werden durch einen Überschuß von Salzsäure unlöslich.

Die Schwefelsäure fällt das Kolloid b aus seiner wäßrigen oder verdünnten salzsauren Lösung noch viel leichter. Sie bildet eine Absorptionsverbindung, deren Zusammensetzung mit der Konzentration der Schwefelsäure zusammenhängt[2]) — Der gelbe Niederschlag, welchen das Zinnchlorür in einer salzsauren Lösung von b bildet, hat wahrscheinlich eine variable Zusammensetzung.[3]) Der durch Ferrocyankalium hervorgebrachte Niederschlag ist zweifellos eine veränderliche (je nach der Konzentration) Absorptionsverbindung. Barfoed konnte mit 1 Molekül Ferrocyankalium bis zu 19 Moleküle b niederschlagen.

Die allmähliche Umwandlung des Kolloides a in b kann in gleicher Weise bis a zurückgehen. Die Beobachtungen von Rose, Kubel, Weber, Löwenthal, Barfoed, Musculus führen alle zu dem Ergebnis, daß sich das Kolloid b durch längere Einwirkung der Salzsäure oder konzentrierter Kalilauge von neuem in a verwandelt.

Die Umwandlung wird sowohl durch eine Konzentrationsvergrö-

---

[1]) E. Frémy: Die durch einen Überschuß von Kalilauge abgeschiedene Metazinnsäure hat die Zusammensetzung . . . . . $4{,}84\,SnO_2 . 1K_2O . 3{,}65\,H_2O$
derselbe: die durch einen Überschuß von Natronlauge gefällte (mit Alkohol gewaschene) Säure . . . . . 8,7 „ . $1Na_2O$. 8 „
H. Rose: die in Kalilauge gelöste, mittels Alkohols gefällte und mit Alkohol gewaschene Säure . . . . . 7,0 „ . $1K_2O$. ? „
Weber: Metazinnsäure, lange Zeit mit Kalilauge behandelt als Lösung . . . 6,7 „ . $1K_2O$

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 23, 331—339 (1881).

[3]) H. Schiff gibt die Formel $6(SnO_2) . SnO . 4$ bis $5H_2O$ an. E. Frémy $5(SnO_2) . SnO . xH_2O$.

ßerung als durch Temperatursteigerung beschleunigt (Barfoed). Die gasförmige Salzsäure verwandelt b zuerst in a, dann in $SnCl_4$ (Kubel).

Wenn b mit Salzsäure destilliert wird, geht zunächst diese über, und da die Molekomplexe schwach sind, setzt sich b ab; später, wenn sich stärker gebundene Komplexe von a mit Salzsäure bilden, löst es sich wieder; dann bildet sich, in dem Maße, als die Konzentration zunimmt, die chemische Verbindung $SnCl_4$, die sich schließlich verflüchtigt.

Das Kolloid a verliert sein Wasser viel schwerer als b; in diesem Sinne ist es also stabiler als das letztere; seine Zusammensetzung nähert sich in einem trockenen Mittel oder nach einer kurzen Erwärmung auf nahe 100° wohl sehr der chemischen Formel $SnO_2 . H_2O$, aber es ist keine definierte chemische Verbindung daraus geworden, denn das Kolloid hat sich zum Teil schon in einer Richtung verändert, welche an das Kolloid b grenzt. Die Verbindung ist nicht stabil, nicht einmal innerhalb gewisser Temperaturgrenzen.

Es bleibt zweifelhaft, ob sich das im Gelzustand befindliche oder fühlbar trocken gewordene Kolloid a in dem Sinne (durch die oben beschriebenen Mittel) allmählich umwandelt, daß die Aggregationsveränderung sich auf alle Mole oder Moleküle erstreckt, und daß b eine bestimmte Grenze ist, — oder, ob sich ein Gemisch von a und b bildet, in welchem a ab- und b allmählich zunimmt, bis die Umwandlung eine vollständige geworden ist. — Bei einer höheren Temperatur unterliegt das Kolloid in seiner Molekularaggregation noch weiteren Veränderungen.

V. Über das Kolloid des Eisenoxyds.

Das lösliche kolloide Eisenoxyd kann durch Dialyse einer Lösung eines basischen Salzes (Graham), durch ein eintägiges Kochen einer verdünnten Azetatlösung, oder drei Tage dauerndes Kochen der Lösung eines basischen Nitrates (L. Péan de St. Gilles[1])) und endlich durch die Zersetzung des Äthylates mittels Wasser (Grimaux[2])) erhalten werden. — Diese Lösungen setzen unter dem Einfluß kleiner Mengen von Salzen, Schwefelsäure, Kohlensäure (Grimaux) ein Hydrogel ab. Die Essigsäure bewirkt keine Koagulation der Lösung; sie kann mit dem Eisenoxyd ohne Zweifel ein Azetogel bilden. Die mittelst des Äthylates bereitete Lösung koaguliert durch die Zeit; diese Koagulation wird durch Verdünnung verzögert, durch Erwärmung be-

[1]) Ann. Chim. et Phys. 46, 47 (1855).

[2]) Compt. rend. 98, 105 (1881).

schleunigt.[1]) - Die aus den verschiedenen wäßrigen Lösungen durch Koagulation erhaltenen Hydrogele sind untereinander verschieden[2]) und weichen auch von dem kolloiden Eisenoxyd ab, welches man durch Fällung einer Eisensalzlösung mit Alkali oder Ammoniak erhält. Dieses letztere Kolloid selbst wird, je nach der Temperatur und Konzentration der Lösung im Augenblicke der Fällung, verschieden sein. Ferner wird es sich nach dem Filtrieren und Waschen, oder unter Wasser aufbewahrt, oder mit Wasser erwärmt, oder endlich getrocknet allmählich verändern, und diese Änderungen der Molekularstruktur sind im allgemeinen nicht mehr umkehrbar.

Sie sind von einer Wärmeentwicklung[3]) begleitet und verraten sich auch sonst noch durch eine Verminderung des Absorptionsvermögens des Kolloides für Wasser, durch eine verminderte Löslichkeit in Essigsäure, Salpetersäure, verdünnter Salzsäure und in einer Lösung von Eisenchlorid.

Tommasi hat beobachtet, daß das rotbraune Kolloid beim Kochen mit Wasser den größten Teil seines Wassergehaltes verliert; nach einer Stunde enthielt es (nach dem Trocknen bei 80° nur 0,5 Moleküle Wasser, und nach einer noch längeren Erwärmung nur mehr 0,3.[4])

---

[1]) Zum Beispiel: Eine Lösung von bestimmter Konzentration koagulierte bei ± 15° nach 17 Minuten, bei 60° sofort. Nach der Verdünnung auf das doppelte Volumen, koagulierte sie bei 15° spontan nach $2^1/_4$ Stunden, und bei 72° augenblicklich.

[2]) Z. B.: E. Grimaux erwähnt, daß die Lösung des aus dem Eisenäthylat erhaltenen Kolloides durch die Salpeter- und Salzsäure nicht koaguliert wird.

L. Péan de St. Gilles koaguliert die durch langes Kochen von Eisenazetat (oder dreitägiges Erwärmen einer Lösung des basischen Nitrats auf 100°) erhaltene kolloide Lösung durch Spuren von Salz- oder Salpetersäure.

[3]) Berthelot sagt: (Essai de Mécan. chim. II, p. 303.) Das aus einer Eisenazetatlösung durch Kalilauge gefällte oder vielmehr koagulierte Eisenoxyd bleibt nicht unverändert, sondern erleidet eine Folge von Veränderungen, bestehend in Entwässerung und Kondensation, welche von Wärmeentwicklung begleitet sind und unbestimmt lange anhalten.

[4]) Davies hat schon 1866 festgestellt, daß das gefällte Kolloid beim Kochen mit Wasser durch 100 Stunden ungefähr die Zusammensetzung $Fe_2O_3 . {}^1/_2H_2O$ annimmt; beim Sieden in der Salmiaklösung seiner Bereitung hat es $0{,}37H_2O$. Bei 50—60° waren 1000 Stunden Zeit erforderlich (Journ. Ch. Soc. 4, 69).

Sénarmont hat durch Erwärmen des Kolloids in einer Chlorkalzium- oder Chlornatriumlösung auf 160° dasselbe vollständig entwässert, Ann. Ch. et Phys. 30, 129 (1850).

Die Wasserbestimmungen des Kolloids, welche verschiedene Forscher veröffentlicht haben, entsprechen größtenteils nur vorübergehenden und zufälligen Zuständen des Kolloids. Man hat nicht untersucht, ob man unter bestimmten Bedingungen, z. B. in einem mit Wasserdampf gesättigten oder trockenen Mittel, ein stabiles Gleichgewicht erreicht hatte.[1])

Die Natur liefert uns ein kristallinisches Hydrat, den Goethit, welcher die Zusammensetzung $Fe_2O_3 . H_2O$ hat, und mehrere Beobachtungen lassen die Annahme zu, daß das rotbraune Kolloid unter gewissen Umständen einen stabileren Grenzzustand annehmen kann, in welchem es diese Zusammensetzung besitzt. [2])

Man kann direkt einen nicht gelatinösen und weniger voluminösen, mehr pulverförmigen Stoff erhalten, wenn man das Eisenoxyd durch Oxydation des Oxyduls mittels Kaliumchlorat (R. Philipps[3])), Ka-

---

[1]) 1851. Le Fort (Journ. f. prakt. Ch. 54, 305) fand gegen 2,0 und $1{,}5\,H_2O$. Niederschlag eines Eisensalzes durch kalte oder heiße Kalilauge, getrocknet über H_2SO_4.

1856. L. Péan de St. Gilles fand $1{,}5\,H_2O$. Niederschlag eines Eisensalzes durch Ammoniak, im Vakuum; in feuchter Luft gegen $3\,H_2O$.

1879. D. Tommasi. Ricerche sulle formule di costituzione dei compositi ferrici. Firence 1879 — und Bull. Soc. Ch. [2] 38, 152.

Niederschlag aus der Lösung eines basischen Chlorides mit Ammoniak, gewaschen mit Alkohol und Äther	bei 35—40° gegen $2\,H_2O$, bei 80° gegen $1\,H_2O$
Niederschlag aus einem basischen Azetat mittels Ammoniak . . .	„ 35—40° „ 2 „ , „ 80° > $1\,H_2O$
Niederschlag aus einem basischen Nitrat mittels Ammoniak . . .	„ 35—40° „ 1 „ ,

[2]) L. Péan de St. Gilles nach dem Kochen (durch mehrere Stunden) des gefällten Kolloides mit Wasser $0{,}98\,H_2O$.

Schaffner (Ann. Ch. Pharm. 51, p. 117) fand beim Trocknen des gefällten Kolloids bei 100° $1{,}02\,H_2O$.

H. Schiff (Ann. Ch. Ph. 114, p. 199) fand für das 15 Jahre bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser gelegene und hierauf bei 100° getrocknete Kolloid $1{,}1\,H_2O$.

L. Péan de St. Gilles fand für das koagulierte und lösliche Kolloid, welches er durch dreitagelanges Erwärmen einer Lösung von basischem Nitrat auf 100° erhalten, aber nur bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet hatte, auch $1{,}0\,H_2O$.

[3]) Graham-Otto, Lehrb. Ch. (3. Aufl. 1853) II. 2, p. 725.

liumhypochlorit (Muck[1])) bereitet, oder wenn sich das Eisen unter Wasser langsam oxydiert (Tommasi). Es ist nicht rotbraun, sondern gelblich. Es wird ohne bedeutende Volumsverminderung trocken. Es zeigt nicht das Phänomen der Inkandeszenz, wie dies bei dem rotbraunen Kolloid der Fall ist.[2]) Es besitzt also von Haus aus weniger potentielle Energie als das rotbraune Kolloid.

Es ist unlöslich in gelöstem Eisenchlorid[3]) und weniger löslich in den Säuren als das rotbraune Kolloid, was mit seinem dichteren Aggregationszustand zusammenhängt. Es hält übrigens das Wasser mit größerer Energie fest; beim Erwärmen wird seine Farbe lichter als die des rotbraunen Kolloids bei der gleichen Temperatur.

Obgleich es kein Hydrogel bildet, hat es dennoch kolloide Natur, seine Zusammensetzung ist instabil, es ist je nach seiner Bereitungsweise verschieden.

Wenn man es nach der Methode Phillips (aus einer Ferrosulfatlösung, Natriumkarbonat und Kaliumchlorat) bereitet, so hängen seine Eigenschaften den Säuren gegenüber von der Temperatur und der Konzentration der Mischung ab.

Nach D. Tommasi hält der trockene gelbe Körper bei gewöhnlicher Temperatur mehr als 2 Moleküle zurück und nähert sich bei 100° der Formel $Fe_2O_3 . 2H_2O$; beim stundenlangen Kochen mit Wasser verliert er annähernd nur 1 Molekül oder noch weniger[4]); dies ist auch noch der Fall, wenn man ihn mit einer Chlorkalziumlösung kocht. Er ist also widerstandsfähiger als das rotbraune Kolloid.

Die von mir gemachten Versuche beziehen sich in erster Linie auf das rotbraune, aus einer Eisenchloridlösung mit Ammoniak bereitete Kolloid.[5]) Bei gewöhnlicher Temperatur trocken geworden, enthielt es anfangs:

---

[1]) Muck, 1864. Zeitschr. Ch. [2] 4. 41.

[2]) Beobachtet von Muck, von D. Tommasi bestätigt.

[3]) Von Muck beobachtet, bestätigt von D. Tommasi.

[4]) Die Analysen differieren im allgemeinen um einige Milligramme mehr oder weniger von der für zwei oder für ein Molekül H_2O berechneten Zahl (die Quantitäten betrugen 0,3 bis 0,6 Gramm).

[5]) Die analysierten Mengen waren 2 bis 2,5 Gramm. Einer Differenz von 0,01 Molek. H_2O entsprach demnach ein Wasserverlust von 1,4 bis 1,7 mgr.

In einem mit Dampf gesättigten Mittel bei ± 45°				6,2	Mol. H_2O
In gewöhnlicher Luft (1 Jahr konstant)				4,0—4,1	„ „
In einem trockn. Mittel (4 Mon. konst.)				1,6	„ „
In einem trocknen Mittel bei 100°	nach		1 Stunde	1,37	„ „
	„	weiteren	3 Stunden	1,17[1])	„ „
	„	„	3 „	1,07	„ „
	„	„	4 „	1,00	„ „
	„	„	6 „	0,96	„ „
	„	„	6 „	0,96	„ „
			22 Stunden	0,96	„ „

Die Zusammensetzung $Fe_2O_3 . H_2O$ ist also bei 100° in einem trockenen Mittel eine begrenzte.

Indessen gilt diese Zusammensetzung nur für den besonderen

	Essigsäure	Salpetersäure	Salzsäure
Bei gewöhnl. Temperatur bereitet	leicht löslich	leicht löslich	sehr leicht löslich
Bei 50°—60° Temperatur bereitet	fast unlöslich	schwer löslich b. gew. Temp. leicht löslich in der Wärme	löslich
Bei Siedetemperatur bereitet	unlöslich	unlösbar bei gewöhnl. Temp. unlösbar in der Wärme	löslich

Aggregationszustand der Probe, welche ich bereitet hatte. Denn nach Verlauf von 6 Jahren, während welcher das Kolloid von der gleichen Bereitung in einer geschlossenen (nicht luftdicht) Flasche verweilt hatte, schien es, daß es das Wasser mit weniger Energie zurückhielt als zuvor. Ich fand, als die Zusammensetzung fast konstant geworden war:

Moleküle Wasser auf 1 Molekül Fe_2O_3:

	In einem Dampf-gesättigten Mittel	In einem trockenen Mittel	An der Luft
		1,12 nach 2 Tagen	
Bei 15°	—	1,05 „ 9 „	
„ 52°	2,5 nach 25 Stunden	0,95 „ 10 Stunden	
„ 100°	1,15 „ 7 „	0,45 „ 5 „	0,81 nach 3 Stunden
„ 150°	—	0,42 „ 2 „	0,49 „ 2 „

[1]) Wenn das Kolloid drei Stunden an der Luft auf 100° erhitzt wurde, war die Zusammensetzung: 1,28 Molek. H_2O.

Der Unterschied in der Zusammensetzung ist beträchtlich:

In einem trockenen Mittel	Ursprünglich	Nach sechs Jahren
Bei 15°	1,6	1,0
Bei 100°	0,96 nach 22 Stundeu	0,45 nach 5 Stunden

Zwischen 100° und 300° zerfällt das Kolloid langsam und regelmäßig, bis es auf einen Wassergehalt von ¼ Molekül gekommen ist:

	bei 140°	2½ Stunden	0,65 H_2O
dann	„ 150°	3 „	0,57 „
„	„ 190°	3 „	0,50 „
„	„ 250°	2½ „	0,3 „
„	„ 300°	2½ „	0,28 „

Wenn ich die Erhitzung auf irgendeine Temperatur, z. B. auf 180 bis 200°, längere Zeit vornahm, so gelangte ich ebenfalls zu 0,3 H_2O, wie ich das auch bei den andern Kolloiden beobachtet habe.

Das Kolloid wurde erwärmt:

zuerst auf	150°	4½ Stunden	0,57 H_2O
dann	„ 150°	6 „	0,45 „
„	„ 180–190°	6 „	0,42 „
„	„ 200°	6 „	0,33 „
„	„ 200°	3 „	$0{,}32_5$ „
„	„ 200°	3 „	0,32 „

Carnelley und J. Walker erhielten nach ihrer Methode:

1,0 H_2O bei 115°
0,5 „ „ 182°
0,1 „ „ 380°

und stellten fest, daß das Kolloid zwischen 400° und 500° wasserfrei wurde.

Wenn das Kolloid bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erwärmung einen Teil seines Wassers verloren hat, kann der Prozeß nicht mehr vollständig rückgängig gemacht werden; das Kolloid nimmt sein Wasser in einem mit Dampf gesättigten Mittel nur mehr teilweise wieder auf, und zwar um so weniger, je höher es erhitzt worden ist, d. i. je mehr es sich dadurch verändert hat.

Moleküle Wasser auf 1 Molekül Fe_2O_3:

Neue Zusammensetzung	In einem mit Dampf gesättigten Mittel bei ± 15°	An der Luft bei ± 15°	In einem trocknen Mittel bei ± 15°	bei 200°
1,6 nach dem Trocknen	3,9	$3,4_5$	1,6	
1,32 „ 100°	$3,3^1)$	3,2	1,3	
0,51 „ 150°	2,7	—	—	
0,45 „ 250°	$2,2_2$	—	0,45	
0,28 „ 300°	$2,2_3$	—	0,28	
0,00 „ Kalzinieruug	0,00	—	—	0,20

Das gelbe Kolloid lieferte mir auch nicht Zahlen, welche eine stabile und bestimmte Zusammensetzung beweisen würden. Ich stellte es nach der Methode von Phillips her.

	Zusammensetzung des gelben Kolloids	Zusammensetzung des rotbraunen Kolloids
Trocken geworden enthielt es	2,43 H_2O	4,1 H_2O
In einem mit Dampf gesättigten Mittel absorbierte es im Verlauf eines Monates	7,4 „	6,0 „
In einem trockenen Mittel bei ± 15	1,7 „	1,6 „
Bei 100° in einem trockenen Luftstrom { nach 2 Stunden	$1,69_6$ „	—
Bei 100° in einem trockenen Luftstrom { nach weiteren 2 „	1,68 „	1,0 „
bei 150° nach 3 Stunden	1,34 „	0,56 „
„ 150° nach weiteren 3 Stunden	1,32 „	
„ 200° „ $3^1/_2$ „ { Mit einer in der Stunde von 0,5 Mol. bis 0,0039 abnehmenden Geschwindigkeit	0,52 „	0,5 „
„ 200° „ „ 3 „	0,45 „	
„ 200° „ „ 10 „	0,38 „	0,34 „
„ 270° „ 2	0,24 „	0,28 „

Bei Temperaturen von über 200° wird die Zusammensetzung beider Kolloide fast gleich. Bei Temperaturen von über 50° ungefähr bis nahe 200° hält das gelbe Kolloid das Wasser mit größerer Energie fest; das stimmt mit der Beobachtung überein, daß das rotbraune Kolloid beim Kochen mit Wasser sein Wasser bis 0,3—0,2 verliert, während dies beim gelben Körper nicht oder wenigstens sehr langsam der Fall ist.

[1]) Cross (1883 Chem. News 47, 239) hat beobachtet, daß ein Oxyd von der Zusammensetzung $Fe_2O_3 . 1H_2O$ an feuchter Huft bis $3H_2O$ in drei Tagen wieder aufnimmt und dann konstant bleibt; aber später hätte dieser Körper noch weitere acht Moleküle absorbiert.

Ist das Eisenhydroxyd in einem kristallinischen und stabilen Zustand hergestellt worden? Im Jahre 1853 haben Limberger[1]) und Leroy[2]) gefunden, daß das rotbraune Kolloid bei einer Temperatur unter 0° im Wasser kristallinisch und schwer löslich wird. C. G. Wittstein[3]) hat dieses Resultat bestätigt; unter gefrorenem Wasser wurde das Kolloid bei 35facher Vergrößerung als kristallinisch geworden erkannt; es hielt bei 100° 24,2 und 25,6% H_2O (= 2,84 und 3,08 Moleküle H_2O) zurück; ich habe die Absicht, diese Untersuchung Wittsteins näher zu studieren.

Schlußfolgerungen. Der rotbraune Körper, den man als ein Hydrat betrachtet, ist ein Kolloid, welches sich unbestimmt verändern kann und daher keine stabile Zusammensetzung besitzt; es setzt sich mit der Wasserdampftension des umgebenden Mittels ins Gleichgewicht; die Zusammensetzung $Fe_2O_3 . H_2O$ bei 100° (ungefähr) oder selbst bei 15° in einem trockenen Mittel ist kein Grenzfall, sondern nur zufällig.

Das gelbe Kolloid stellt nicht eine besondere Veränderung des rotbraunen Körpers vor; es ist von allem Anfang an in einem stabileren und dichteren Zustand, kann sich aber selbst noch verändern.[4])

Für den rotbraunen Körper $\begin{matrix} Fe-O \\ | \quad \diagdown O \\ Fe-O \end{matrix}$ { 1, 2 oder 3 H_2O

Für den gelben Körper $\begin{matrix} Fe-O \\ | \\ O \\ | \\ Fe-O \end{matrix}$ { 1, 2 oder 3 H_2O

Allfield hat die Annahme vorgeschlagen, die Verbindung $Fe_2(OH)_6$ sei ein wahres Hydrat, welches das Wasser nicht vorgebildet enthält, und daß es Hydrate mit 10OH, 8OH, 6OH, 3OH gäbe (1868; Compt. rend. 66, p. 799). Alles dies ist nichts als pure Phantasie.

VI. Über das Kolloid des Chromoxyds.

Das aus einer Chromsalzlösung durch ein Alkali oder Ammoniak, oder aus seiner alkalischen Lösung durch Neutralisation oder Erwärmung gefällte kolloide Chromoxyd kann in verschiedenen Aggregationszuständen erhalten werden. Die Farbe ist zunächst bläulich.

---

[1]) Pharm. Centr. p. 783.

[2]) Journ. de Pharm. et Ch. [3] 25, 250.

[3]) 1853. Pharm. Viertelj. 2, 372.

[4]) Es ist gar kein Grund vorhanden, Formeln zu konstruieren, wie sie D. Tommasi vorgeschlagen:

Man kann annehmen, daß das aus der sehr verdünnten Lösung eines blauen Chromsalzes erhaltene Kolloid sich in dem am wenigsten dichten Zustand befindet und daß es in Säuren und Basen am leichtesten löslich ist. Die Beobachtung Krügers[1]), daß es das Phänomen der Inkandeszenz am besten zeigt, ist bemerkenswert. Sieuwert beobachtete diese Inkandeszenz, als er ein Kolloid kalzinierte, welches nach dem Trocknen bei 220° in einem Wasserstoffstrome die Zusammensetzung $Cr_2O_3 . 1{,}1\,H_2O$ erreicht hatte. Wegen der Anwendung des Wasserstoffs hatte der Körper keinen Sauerstoff aufgenommen, wie dies bei seinem Erhitzen an der Luft der Fall ist.

Die von Löwel[2]), Le Fort[3]), E. Frémy[4]) beschriebenen Modifikationen des Kolloids sind keine reinen Kolloide, sondern enthalten Ammoniak und Salmiak; sie gehören zur Klasse der Chromoxyd-Ammoniakverbindungen.

Das gefällte Kolloid, welches einen hohen Wassergehalt besitzt, absorbiert selbstverständlich Säuren, Basen und Salze kräftig, und kann durch Auswaschen von diesen nicht mehr vollständig befreit werden. Nach Sieuwert hat das Kolloid nur dann eine grüne Farbe, wenn es absorbiertes Alkali enthält.

Gegenwärtig kennen wir nur ein bläuliches Kolloid, wie es Sieuwert[5]) durch Behandlung einer verdünnten Chromsalzlösung mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder Siedehitze bereitet hat.

Der Niederschlag, welcher sich in einer alkalischen Lösung des Chromoxyds durch Neutralisation, Verdünnung oder durch Erwärmung bildet, enthält nach Sieuwert Alkali. Das Kolloid kann durch Essigsäure in Lösung gebracht werden (Sieuwert); diese Beobachtung steht mit der Tatsache in Einklang, daß man für solche Kolloide festgestellt hat, daß sie mit der Essigsäure Gele, d. i. Azetogele bilden können. Eine essigsaure Lösung von Chromoxyd kann bei Gegenwart von Ammoniak bis zur Sirupkonsistenz eingedampft werden, ohne daß das Kolloid einen gelatinösen Zustand annimmt.

Sieuwert fand den Wassergehalt des über Schwefelsäure getrockneten Kolloides zu 7,00 Moleküle H_2O.

[1]) Berzelius, Jahr.-Ber. 1845 25, 153.

[2]) Chem. Centr. 1845. 560.

[3]) Compt. rend. 27, 269 u. 30, 415 (1847).

[4]) Ann. Ch. et Phys. 23, 388 (1847). Frémy hat eine eigene Modifikation, das Metahydrat des Chromoxyds, bereitet aus einer Chromsalzlösung mit Ammoniak, angenommen. Sieuwert hat festgestellt, daß dieser Körper Ammoniak und Salmiak enthielt.

[5]) 1861. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 18, 244. — Jahr.-Ber. 1861, 242.

Die Bestimmungen von Le Fort, Löwel, Frémy haben wenig Wert, da diese Forscher nicht reine Substanzen analysierten; indessen kann man aus ihnen schließen, daß das durch Sieden der alkalischen Lösung abgeschiedene Kolloid unter sonst gleichen Verhältnissen weniger Wasser enthielt. — Ich habe ein blaues, nach der Angabe von Sieuwert bereitetes Kolloid analysiert.

Es enthielt anfangs . . . . ein wenig mehr als $11{,}0\,H_2O$
An der Luft bei $\pm 15^0$ . . . . . $7{,}8—8{,}0$ „
In einem dampfgesätt. Mittel bei $\pm 15^0$ (n. 14 Tag.) $13{,}2_5$ „
„ „ trockenen „ „ „ $7{,}0_5$ „

Diese Zahl stimmt mit der von Sieuwert erhaltenen überein. Hernach

bei 45^0 an der Luft nach einigen Stunden . . . . . $5{,}9\,H_2O$
„ 100^0 „ „ „ „ 3 „ . . . . . $5{,}2$ „
„ 100^0 „ „ „ „ 4 „ . . . . . $4{,}8$ „
„ 105^0 „ „ „ „ 2 „ . . . . . $4{,}2$ „
„ 150^0 „ „ „ „ 2 „ . . . . . $3{,}2$ „
„ 200^0 „ „ „ „ 5 „ . . . . . $2{,}3$ „

Die Farbe ist bei 200^0 schmutziggrün geworden.

Sieuwert fand bei 220^0 in einem Wasserstoffstrom nach sechs Tagen $1{,}1\,H_2O$.

Ich habe ferner gefunden[1]):

Moleküle H_2O auf 1 Molekül Cr_2O_3
(Erhitzung bis fast zum konstanten Gewicht.)

	In einem mit Wasserdampf gesättigten Mittel	In der Luft	In einem trockenen Mittel
bei $\pm 15^0$	13,2 nach 14 Tagen[2])	7,8 bis 8,0 nach 2 Tagen	$7{,}0_5$ nach mehr. Tagen[3])
bei 45^0	—	5,9	—
bei 65^0	7,9 nach 3 Stunden	5,8 nach 3 Stunden	$4{,}9_3$ nach 13 Stunden
bei 100^0	6,2 nach 3 Stunden	4,8 nach 4 Stunden	4,6 nach 3 Stunden
			4,2 „ weiteren 3 Std.
			4,0 „ „ 3 „
			$3{,}8_5$ „ „ 4 „

[1]) Ich experimentierte mit Mengen von 1,8 bis 2 Grammen; also entsprach ein Gewichtsverlust von ca. 1 mg 0,01 Molekülen H_2O.

[2]) Cross (Chem. News 44, 209, hat in einem feuchten Mittel $12{,}6\,H_2O$ erhalten; das Produkt war zwischen Filtrierpapier abgepreßt worden.

[3]) Sieuwert gibt die Zahlen 45,2 bis 45,3 % H_2O an; wenn man das

Die vorstehende Tabelle zeigt klar, daß sich das Kolloid mit der Tension des Wasserdampfes bei jeder Temperatur ins Gleichgewicht stellt. Es hält bei 65° in einem dampfgesättigten Mittel mehr zurück, als bei 15° in einem trockenen Mittel; ebenso bei 100° in einer mit Dampf gesättigten Umgebung mehr als bei 65° in einem trockenen Mittel.

Es ist bemerkenswert, daß das kolloide Chromoxyd eine so große Menge Wasser absorbiert und davon noch soviel bis 150° zurückhält. Es hat den Anschein, daß die Veränderung, welche das Kolloid in einem trockenen Mittel zwischen 15 und 100° erleidet, größtenteils umkehrbar ist, denn sein Absorptionsvermögen für Wasser hat sich nach dieser Behandlnug nur wenig vermindert. Bei höheren Temperaturen hält es unter sonst gleichen Bedingungen mehr Wasser zurück als die Kolloide von SiO_2, SnO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3.

Moleküle Wasser auf 1 Molekül Cr_2O_3:

Ursprüngliche Zusammensetzung	In einem mit Dampf gesättigten Mittel	In einem trockenen Mittel
11,1 H_2O	12 bis 13 H_2O nach 24 Tagen	7,05 H_2O
4,8 nach einer Erwärmung auf 100°	ca. 13 H_2O nach 14 „	5,18 sehr hygroskopisch
3,2 nach einer Erwärmung auf 150°	11,4 „ „ 14 „	3,74 „ „
2,3 nach einer Erwärmung auf 200°	8,3 „ „ 14 „	2,56 „ „ (nach einem Monat)
0,0 nach einer schwachen Kalzinierung	2,5 „ „ 19 „	—
0,0 nach einer längeren starken Kalzinierung . .	1,3 „ „ 14 „	0,03 nicht mehr hygroskopisch an der Luft

Wenn das Kolloid auf eine höhere Temperatur erhitzt worden ist, wird es in Säuren und besonders Alkalien schwer löslich.

Zusammenfassung: Das Kolloid des Chromoxyds hat bei Temperaturen zwischen 15 und 28° keine bestimmte Zusammensetzung. Es ist im kristallisierten und stabilen Zustand noch nicht hergestellt worden.

Atomgewicht des Chroms (dessen Bestimmung noch unsicher ist) mit 52,1 oder 52,3 annimmt, so berechnen sich für $Cr_2O^3 . 7H_2O$ ... 45,23 oder 45,29% Wasser.

Schaffner fand gegen $6H_2O$ (Ann. Ch. Ph. 51, 169), nämlich 4,77 H_2O.

B. Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde.[1])

Einleitung.

Vor einigen Jahren gab ich in zwei Abhandlungen[2]) über das Absorptionsvermögen der Ackererden als allgemeinen Schluß meiner Untersuchungen an, daß die Erscheinung der Absorption sowohl von Ackererde, als auch von mit Salzsäure extrahierter Ackererde, aus Lösungen der Alkalisalze und alkalischen Erdsalze sich zurückbringen ließen auf:

Chemische Substitution in zeolithischen Silikaten, Bindung freier Basen, oder von Basen aus Salzen mit schwachen Säuren (CO_2, P_2O_5, B_2O_3), durch die hydratische Kieselsäure.

Am Schlusse meiner Abhandlung erwähnte ich eine neue Erscheinung. Die hydratische Kieselsäure (eingetrocknete oder frische Gallerte), welche in Wasser viele Molekeln Wasser gebunden hält, vermag aus Lösungen von Chlorkalium und von Salzsäure kleine Mengen des Salzes oder der Säure zu binden. Diese Art Bindung entfernt sich noch weiter von den gewöhnlichen (normalen) chemischen Verbindungen, als die oben erwähnte Verbindung von hydratischer Kieselsäure mit Basen. Ich sprach darum damals meine Absicht aus, diese Erscheinung näher zu untersuchen; sie schien mir besonders geeignet, mehr Licht zu verbreiten auf eine noch immer auftauchende Streitfrage, welche auf diese Weise formuliert wurde:

Existiert neben der Absorption durch chemische Auswechslung eine Absorption durch sogenannte physikalische oder mechanische Anziehung?

Die Untersuchungen, welche ich seitdem veröffentlicht habe[3]) über die Hydrate von SiO_2, SnO_2, MnO_2, und über die Verbindungen

---

[1]) Mitteilungen der Landwirtschaftlichen Versuchsstationen **35** (1888).

[2]) do. do. **21**, 135 u. **23**, 265.

[3]) Archives Néerlandaises, Vol. 15. p. 321—345. — Ein Auszug Ber. d. d. Chem. Gesell., **13**, 1466.

dieser Hydrate mit einigen Säuren, Basen und Salzen[1]), — die neuen Versuche, die ich später angestellt habe, — und das, was durch andere Beobachter seitdem veröffentlicht ist — erlauben mir die Erscheinung der Absorption durch Ackererde von einem viel allgemeineren Gesichtspunkte zu betrachten.

I. Die Absorptionsverbindungen der Kolloide.

1. Die Eigenschaften der Kolloide. Absorptionsverbindungen.

In der ersten Stelle muß ich hervorheben, daß die Feinerde, welche hauptsächlich die Absorptionserscheinungen hervorbringt, aus amorphen Substanzen besteht, von welchen die meisten kolloider Natur sind. Die Tonteilchen, welche bei der Schlämmung in Wasser am längsten suspendiert bleiben, sind ganz amorph. Unter den rascher sich senkenden befinden sich oft solche, die ein kristallinisches Aussehen haben.[2]) Die ersteren haben das Vermögen unter dem Einfluß von kleinen Mengen Säuren oder Basen, oder Salzen[3]) sich zusammenzuballen, in Flocken zu koagulieren. Besonders die Kolloide, welche durch Dialyse in Lösung erhalten werden, scheiden sich als eine Gallerte oder in Flocken ab, durch Zumischung einer geringen Menge von vielen löslichen Säuren, Basen, Salzen. Einige können nach Ausspülung wieder in Lösung treten, und die Reaktion kann beliebig wiederholt werden. Andere werden bei der Präzipitation unlöslich, indem sie bleibende molekulare Änderungen erleiden.

Eine zweite Eigenschaft der Kolloide ist, daß sie nicht allein mit Wasser, sondern auch mit anderen Flüssigkeiten eine Gallerte bilden können. In der Kieselsäure-Gallerte hat Graham[4]) durch wiederholte Behandlung mit Alkohol, resp. mit Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Glyzerin, das Wasser ganz oder fast ganz ersetzt. So konnte er z. B. aus Kieselsäure-Gallerte mit 8 bis 10 % SiO_2, welche er das Hy-

[1]) J. f. prakt. Ch. **23**, 324—349 u. 379—495 (1881).

[3]) Schlösing, Compt. rend. **78**, 1438 (1874) u. Compt. rend. **79** 376 et 473.

[3]) Dieses Vermögen besitzen eine große Menge amorpher, ganz feinverteilter Stoffe. Soviel ich weiß, ist dies zum erstenmal beschrieben von Scheerer (P. A. 1851) für Kieselpulver in Pochwasser, später von vielen anderen, namentlich Adolf Mayer: Wollnys Forschungen a. d. Geb. d. Agrik. Physik, Bd. II. S. 251. Schon 1853 und 1856 benutzte ich eine verdünnte Säure, um Humussäuren oder geschlämmten Ton, und eine verdünnte Lösung von Chlorammonium, um Erden, die mit Wasser behandelt wurden, zur Senkung zu bringen.

[4]) Ann. de Ch. et de Phys. **3**, 121 (1864).

drogel der Kieselsäure nannte, ein Alkoholgel bereiten in fast unverändertem Volum; und rückwärts aus diesem Alkoholgel wieder ein Hydrogel. Das Glyzerinogel enthielt 8,9 % SiO_2, 87,4 % Glyzerin, und nur 3,8 % H_2O.

In diesen Gelen ist keine gewöhnliche chemische Verbindung annehmbar. Wenn das Kolloid aus einer Lösung als ein Gel abgeschieden wird, so befindet es sich noch in einem halb flüssigen Zustande, der mit vielen Substanzen im Tier- oder Pflanzen-Organismus übereinkommt, und enthält sehr viel Wasser oder andere Flüssigkeit. Die Gele trocknen denn auch äußerst langsam ein. Ist das Gel eben trocken geworden, dann enthält es noch viel Wasser (oder von einer anderen Flüssigkeit). Jedoch sowohl in diesem Stadium, als auch wenn es in einem trockenen Raum soviel als möglich Wasser abgegeben hat (bei einer bestimmten Temperatur), entspricht seine Zusammensetzung als Hydrat nicht einer wahren chemischen Formel. Dies ist auch der Fall, wenn es bei 100° in einem Strome trockener Luft getrocknet ist. Die Verbindung mit Wasser ist eine unbestimmte oder besser gesagt eine inkonstante. Die Substanz stellt sich in allen diesen Fällen in Gleichgewicht mit dem Wasserdampf über derselben; dieses Gleichgewicht ist abhängig von Druck und Temperatur. So fand ich für die Gele der Kieselsäure, Zinnsäure, Alaunerde, des Eisenoxyds:

	Hydrogel von SiO_2	Hydrogel von SnO_2	Hydrogel von Al_2O_3	Hydrogel von Fe_2O_3
Soeben trocken geworden (+ 15°)	$+ 4{,}4\ H_2O$	$+ 3{,}0\ H_2O$	$5-6\ H_2O$	$> 6 \cdot H_2O$
An der Luft verblieben (± 15°) .	1,5 „	2,6 „	± 4,4 „	± 5–4 „
Im trockenen Raum (+ 15°) . .	0,20 „	1,0 „	2,6 „	1,6 „
Bei 100°	0,2 „	1,0 „ nach längerer Zeit abnehmend bis 0,6 H_2O	2,3 „	1,2 „ abnehmend bis ± 1,0

Im allgemeinen, je mehr Wasser ein Hydrogel aufgenommen hat, desto schwächer ist dieses Wasser gebunden; umgekehrt, wenn das Hydrogel zersetzt wird, bietet es der Zersetzung größeren Widerstand entgegen, je nachdem mehr Wasser ausgeschieden ist. Bisweilen tritt dabei ein chemisches Hydrat auf, das innerhalb gewisser Grenzen der Temperatur konstant bleibt und einer atomistischen Zusammensetzung entspricht. Das Hydrogel ist in ein gewöhnliches Hydrat übergegangen.

Eine dritte Eigenschaft der Gele ist ferner, daß, wenn sie aus

einer Lösung sich abgeschieden haben, sie gewisse Mengen von anderen Stoffen binden, welche sich mit in Lösung befanden, und daß ebenso, wenn sie rein abgeschieden sind, und nachher mit einer Lösung von anderen Substanzen geschüttelt werden, sie davon einen Teil an sich ziehen.

Man könnte diese Bindung als außerhalb des Gebietes der Chemie gehörig betrachten, und den Erscheinungen der Adhäsion zuzählen, wenn nicht:

1. solche Verbindungen stattfinden zwischen Substanzen, die sich auch zu normalen chemischen Verbindungen vereinigen können — z. B. Kieselsäure und Kali;

2. Chemische Substitutionen dabei auftreten.

Außerdem spielen diese Bindungen bei den Absorptionserscheinungen der Ackererde eine Hauptrolle, und zwingen also zum näheren Studium. Ich werde solche Verbindungen in der Folge stets „Absorptions-Verbindungen" nennen.

Wenn die Gallerte (das Gel), die aus einer Lösung etwa durch eine Säure, Base oder ein Salz zur Abscheidung gebracht ist, ausgepreßt wird, und dadurch mechanisch von einer großen, am lockersten anhangenden Wassermasse befreit wird, dann wird man im allgemeinen das Gel reicher an den übrigen im Wasser gelösten Substanzen finden, als das abgeschiedene Wasser. Das Gel hat, als ob es ein pflanzenartiges oder tierisches Protoplasma wäre, die Eigenschaft, gewisse Substanzen (nicht alle, und nicht alle im gleichen Maße) zurückzuhalten. So fand ich in dem Gel von SnO_2 (Metazinnsäure), das aus einer verdünnten Kalilösung abgeschieden war, das abfiltrierte Wasser fast frei von Kali; das Gel hatte das Kali absorbiert. Walter Crum[1]) hat, wie ich später entdeckte, dasselbe beim Gel von Al_2O_3 beobachtet, das er durch eine kleine Menge von Schwefelsäure zur Gerinnung brachte.

Die Bindung ist verhältnismäßig schwach, jedoch stark genug, um erst durch oft erneuertes Wasser (bei der Dialyse), oder durch langes Ausspülen die gebundenen Substanzen aus dem Gel entfernen zu können. Das Wasser des Gels enthält die gebundenen Substanzen (Säuren, Basen, Salze usw.). Beide, Molekeln Wasser und Molekeln Säure usw., werden stärker festgehalten, als die Anziehung der übrigen anwesenden Wassermasse auf dieselbe beträgt.

Wenn das trockene Hydrogel mit einer Lösung von Säuren, Basen,

[1]) Ann. Ch. u. Pharm. **89**, 156 (1854).

Salzen usw. behandelt wird, kommt diese stärkere Anziehung am deutlichsten zum Vorschein. Wasser und gelöste Substanzen werden bis zu einem gewissen Betrage aufgenommen.[1]) Auch andere Flüssigkeiten und Gase können durch das lufttrockene Hydrogel in unbestimmten (inkonstanten) Verhältnissen aufgenommen werden. Unbestimmt nenne ich sie, insoweit keine einfachen konstanten Zahlenverhältnisse obwalten wie bei gewöhnlichen (normalen) chemischen Verbindungen, welche sich nach einfachen und konstanten Zahlenverhältnissen bilden und zersetzen.

Die oben behandelten Absorptionsverbindungen der Gele (im allgemeinen der Kolloide) sind wohl den Verbindungen verwandt zwischen Pflanzenfasern oder Tierfasern und Farbstoffen, insoweit dabei die chemische Zusammensetzung und Natur der Farbstoffe und der Fasern eine Rolle spielt. Von den Farbstoffen sagt O. Witt: „Für die Bildung eines wirklichen Farbstoffes, eines Körpers, welcher die Eigenschaft des Färbens zeigt, ist der Eintritt eines Radikals nötig, welches dem Körper entweder einen sauren, oder einen basischen Charakter verleiht.“[2]) Von den Verbindungen der Farbstoffe mit Fasern sagt R. Nietzki: „Diese Eigenschaft des Anfärbens hängt wahrscheinlich wieder mit einer teils sauren, teils basischen Eigenschaft der tierischen Faser zusammen; gewisse Tatsachen sprechen dafür, daß die Verbindungen der Farbstoffe mit der Faser nichts anderes sind als salzartige Verbindungen.“[3]) Oft werden gelöste Salze von Farbbasen wie auch Mineralsalze durch Faser zersetzt.

Daß Papierfaser auf verschiedene gelöste organische und anorganische Substanzen ungleiche Anziehungen ausübt, wurde schon oft beobachtet (Alex. Müller, C. F. Schönbein, Fleischer und Kretzschmar, W. König). Fr. Goppelsroeder hat darauf seine Methode der Kapillaranalyse gegründet[4]); es ist jedoch die Frage, ob diese Wirkungen als reine Kapillarerscheinungen aufzufassen sind.

Das Wesen der Absorptionsverbindungen, der Mechanismus bei ihrer Bildung und Zersetzung, ihre Zusammensetzung, sie sind zu

---

[1]) Diese Erscheinung wurde schon 1868 durch R. Warington und durch Reichardt beobachtet beim sogenannten Hydrat des Eisenoxydes und der Alaunerde; ferner bei Lösungen von Alkalisalzen, und bei kohlensaurem Gas durch Scheermesser. (Jahr.-Ber. Agrikult.-Chemie 1870—72, S. 82.)

[2]) O. Witt, Berichte d. d. Ch. G., **9**, 522.

[3]) R. Nietzki, Organische Farbstoffe. Breslau 1886. Separatabdruck aus Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie. S. 2—4.

[4]) Romens Journal, 1887, 2, Nr. 1.

wenig, bekannt, als daß es jetzt lohnend sein würde, die Absorptionen aus Lösungen durch Kolloide hervorgebracht, mit Erscheinungen der Kapillarität und der reinen Oberflächenwirkungen zu vergleichen und in Zusammenhang zu bringen. Der Versuch genügt vorderhand, um die Absorptionsverbindungen der Hydrogele oder Kolloide unter einen gemeinschaftlichen Gesichtspunkt zu bringen.

2. Die Absorptionsverbindungen der Hydrogele von SiO_2, SnO_2, MnO_2 und anderen Kolloiden.

Ich habe solchen Absorptionsverbindungen nachgeforscht bei den Hydrogelen von SiO_2, SnO_2 (der sogen. Zinn- und Metazinnsäure), MnO_2[1]), und später noch einige Beobachtungen gemacht in dieser Hinsicht über die Hydrogele von BeO, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3. Die wichtigsten Resultate stelle ich hier kurz gefaßt zusammen.

a) Hydrogel von SiO_2.

(Säuren, Alkal. Basen[2]), Alk. Salze mit starken Säuren.) Es bindet KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, usw. — Chlorur, Sulfat, Nitrat von K oder Na, — HCl, H_2SO_4, HNO_3 — aus wässeriger Lösung.

Die Eigentümlichkeit tritt dabei hervor, daß innerhalb gewisser Grenzen der Konzentration aus diesen Lösungen so viel gebunden wird, als dem im Gel gebundenen Wasser und der Konzentration annähernd entspricht — mit anderen Worten: daß das letztgenannte Wasser die gelöste Substanz mit dem Lösungswasser teilt.[3])

[1]) Journ. f. prakt. Chem., N. F. 23, 324 u. 379 (1881).

[2]) Unter „alkalischen Basen" verstehe ich hier wie im folgenden immer die Hydrate der Alkalien und der alkalischen Erden.

[3]) Zum Beispiel: I. 10 g Hydrogel von SiO_2, von der Zusammensetzung $SiO_2 \cdot 4{,}2\,H_2O$ wurden bis zum Gleichgewichtszustande geschüttelt mit 100 ccm einer Lösung von 20 Äq. HCl (auch HNO_3, H_2SO_4, KCl, KNO_3, K_2SO_4). — Absorbiert wurden aus diesen Lösungen zwischen 0,8 bis 1,1 Äq. der gelösten Substanz. Diese Absorption entspricht dem Falle, als ob die Lösung mit 4,2—5,8 ccm Wasser verdünnt worden wäre. Da nun die Menge Gelwasser in 10 g Hydrogel von SiO_2 ungefähr 5 ccm beträgt, so ist die Annahme annähernd richtig, daß das Gelwasser die gelöste Substanz mit dem Lösungswasser geteilt hat. II. 10 g Hydrogel von SiO_2 mit 100 ccm derselben Lösungen geschüttelt, welche 50 Äq. der genannten Substanzen enthielten, also $2^1/_2$mal konzentrierter waren, zeigten dann auch ungefähr $2^1/_2$mal stärkere Absorptionen, nämlich von 2,1—2,5 Äq. III. 10 g Hydrogel von SiO_2 werden geschüttelt mit 100 ccm derselben Lösungen, die fünfmal konzentrierter waren, also 100 Äq. gelöst enthielten. Die Absorption betrug 4—4,5 Äq. Die mit der Konzentration auch gleichmäßig zunehmende Absorption ist bis hierher

Wenn also im trocknen Raum getrocknete Hydrogele von SiO_2 mit obengenannten Lösungen geschüttelt werden, dann müssen sie in den Lösungen scheinbar keine Änderungen hervorbringen. Denn dieses Hydrogel modifiziert sich beim Trockenwerden im trockenen Raum noch nicht, und nimmt wieder so viel Wasser auf als es besaß, da es eben aus dem Zustande von feuchter Gallerte zu (beim Anfühlen) trockenem Pulver geworden ist.

Wird es, im trockenen Raum oder bei 100° getrocknet, in Wasser gebracht, so nimmt es dieselbe Menge Wasser wieder auf, und das Wasservolum wird entsprechend vermindert.[1]) Wird es in eine K_2SO_4-Lösung von obiger Stärke gebracht, dann bindet es ebensoviel Salzlösung (Wasser und Salz), und die Stärke der Lösung bleibt annähernd dieselbe. Scheinbar hat also keine Absorption stattgefunden.

Alkalisalze mit schwachen Säuren. Die Einwirkung des Hydrogels von SiO_2 auf Lösungen von K_2CO_3, Na_2HPO_4, auf $CaCO_3$ in Wasser suspendiert, und auf ein Gemisch von KCl aq und $CaCO_3$ habe ich schon früher erläutert (in d. J. XXIII., S. 279—294). Die Kieselsäure entzieht eine gewisse Menge KOH, NaOH, oder $Ca(OH)_2$ von den Salzen, so daß eine äquivalente Menge Bikarbonat oder primärer Phosphate sich bildet. Die Absorption des ganzen Salzes war zu gering, um damals bei meinen Versuchen hervorzutreten, weil die Lösungen dazu zu verdünnt waren. Nur beim Phosphat trat diese Absorption ans Licht.[2]) Die Wirkung zwischen kohlensaurem Kalk, Chlorkaliumlösung und Kieselsäure muß man sich vorstellen wie folgt: Erst wird Kalk aus dem Karbonat absorbiert und lösliches Kalziumhydrokarbonat gebildet. Dieses setzt sich teilweise um mit dem KCl.

---

noch wenig geändert. Für stärkere Konzentrationen werden die Verhältnisse weniger einfach sein, worüber unten mehr.

Bei diesen wie bei allen folgenden Versuchen bedeutet 1 Molek. das Molekulargewicht in Milligrammen, z. B.: 36,5 mg HCl, 56 mg Kalk usw. 1 Äq. bedeutet das Äquivalentgewicht in Milligrammen, auf die Valenz des Wasserstoffs (resp. der Alkalimetalle) bezogen, also 1 Äq. CaO = 28 mg, 1 Äq. K_2SO_4 = 87,13 mg.

[1]) Durch einen besonderen Versuch bewiesen. Siehe J. f. pr. Ch., 23, S. 328 u. 329.

[2]) Bei einem Versuch mit 20 g Hydrogel von SiO_2 (Zusammensetzung: $SiO_2 \cdot 4{,}2\,H_2O$) wurde aus 200 ccm Lösung (10 Mol. Na_2HPO_4 enthaltend) absorbiert:

1,2 Mol. Na_2O
0,2 Mol. P_2O_5

Also waren nicht allein 0,8 Mol. Na_2O gebunden, aber auch 0,4 Mol. Na_2HPO_4 (= 0,2 Mol. $P_2O_5 \cdot 2\,[Na_2O] \cdot H_2O$).

Aus dem Kaliumkarbonat wird K_2O gegen das gebundene CaO ausgewechselt, so daß K_2O absorbiert wird. Gebunden werden also gewisse Mengen K_2O, CaO, [oder besser KOH und $Ca(OH_2)$]; in Lösung kommen entsprechende Mengen $CaCl_2$ und $CaH_2(CO_3)_2$. Auch wird etwas KCl absorbiert.[1]) Man kann die Sache sich auch so vorstellen, daß erst eine kleine Menge $CaCO_3$ (ungelöst) sich mit KCl in Lösung

[1]) Das ergab sich z. B. aus folgenden Versuchen:

20 g Hydrogel ($SiO_2 \cdot 4{,}2\,H_2O$) geschüttelt mit 200 ccm, enthaltend 40 Mol. KCl, und mit 2 g $CaCO_3$	absorbiert 1,9 Mol. KOH 1,4 Mol. KCl

n Lösung waren $CaCl_2$ und Kalziumhydrokarbonat.

Die Absorption des Chlorkaliums beträgt annähernd so viel, wie wenn das Gelwasser der Kieselsäure das Salz mit dem Lösungswasser teilt. Man hat

$$\frac{40 - 1{,}64}{200}\,(200 + x) = 40$$

$$x = 8{,}5^5$$

Also sind $8{,}5^5$ ccm Wasser nötig, um eine Verdünnung der Lösung zu erreichen, die der Absorption von 1,64 Mol. KCl entspricht. Nun enthält das Gel:

$$\frac{20}{135^6} \times 4 \times 18 = 10{,}6 \text{ g lose gebundenes Wasser} = \text{ungefähr } 10{,}6 \text{ ccm.}$$

Daß die Menge von absorbierten KCl etwas weniger beträgt als sich berechnen ließe, wenn das Gelwasser mit dem Lösungswasser das Salz teilt (siehe oben), ist daraus zu erklären, daß das Gel auch Kali und Kalk daneben absorbiert hält.

In einem zweiten Versuch war das Gel bei 100° getrocknet und enthielt also nicht mehr als 0,2 H_2O. Absorbiert wurde (entsprechend der Analyse der Lösung nach dem Versuche):

2,1 Mol. KOH
0,0 Mol. KCl.

Wie oben erklärt ist, konnte in diesem Versuche aus der Analyse der Lösung, keine Absorption von KCl konstatiert werden obgleich sie stattfand. Die Lösung muß dagegen etwas stärker an Chlor geworden sein, wie auch der Versuch ausweist. Die Lösung enthielt nach dem Versuche:

37,9 Äq. K	40,1 Äq. Cl
3,6 Äq. Ca	2,6 Äq. CO_2
Summa 41,5 Äq. Base	42,7 Äq. Säure.

Mehr Säure als Base . . . 1,2 Äq.

und die Zusammensetzung kann vorgestellt werden wie folgt:

37,9 Äq. KCl
2,2 Äq. $CaCl_2$
1,4 Äq. CaO } also fast ganz
2,6 Äq. CO_2 } Bikarbonat.

Die gebundene Menge Kali beträgt $40 - 37{,}9 = 2{,}1$ Äq., also so viel wie das gebildete $CaCl_2$ (2,2 Äq.).

NB. 1 Äq. K = 39,1 mg; 1 Äq. Ca = 20 mg; 1 Äq. CO_2 = 22 mg usw.

umsetzt (weil kohlensaurer Kalk etwas löslicher ist in Chlorkalium-Lösung als in Wasser) und so von Anfang an eine Spur K_2CO_3 in Lösung ist.

Das Hydrogel von SiO_2 hat also wohl ein stärkeres Absorptionsvermögen für alkal. Basen (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ usw.) als für Säuren und für Salze, aber doch von derselben Art.

Es ist fähig, chemische Zersetzungen zu bewirken, derart, daß es aus Lösungen von Salzen mit schwachen Säuren, in welchen man einzelne Molekeln dissoziiert annehmen darf, deren Base anzieht und bindet; infolgedessen kann eine neue Menge dissoziiert werden, und das geht so weit, bis ein Gleichgewicht bei der herrschenden Temperatur eingetreten ist zwischen dem Absorptions- und Bindungsvermögen des Kolloids, und der Rückwirkung der Säure und des Wassers. Auch daraus ergibt sich, daß das Absorptionsvermögen abnimmt, nachdem eine größere Menge absorbiert ist.

Wie ich sagte, werden freie Basen der Alkalien und alkal. Erden am stärksten gebunden, unter übrigens gleichen Umständen. Z. B. 100 Mol. Hydrogele von SiO_2 absorbierten aus 66 ccm Wasser, welche 5 und 10 Mol. KOH gelöst enthielten, fast die ganze Menge KOH, aber bei zunehmenden Mengen KOH (16—72 Mol. KOH in 66 ccm) wird die Erscheinung komplizierter. Nach 1 bis 2 Stunden Schütteln fand ich in vielen Versuchen das Verhältnis von SiO_2 und K_2O in der Lösung wie 1,2—1,3 Mol. auf 1,0 Mol., und in dem ungelöst bleibenden Anteile des Hydrogels zunehmende Mengen KOH absorbiert, nämlich 1 Mol. KOH auf 8—3 Mol. SiO_2.

Überdies ist dieser Zustand ein labiler. Indem einerseits Hydrogel sich löst, entzieht das noch ungelöste Hydrogel Kali aus der Lösung. Ein zeitweiliger Gleichgewichtszustand bildet sich zwischen Lösung und Hydrogel. Beim fortgesetzten Schütteln (12 Stunden) hatte schließlich 1 Mol. KOH (in 1 ccm Wasser gelöst) ungefähr 1 Mol. SiO_2 in Lösung gebracht. Diese Zahl ist eine zufällige, denn sie ist abhängig von Konzentration und Temperatur.

Kalk wird seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen noch stärker absorbiert als Kali. Ich habe diese Bindung schon früher angeführt. Seitdem hat auch Landrin sie bestimmt.[1]) Er fand als Grenzwert ein Verhältnis von 4 CaO auf 3 SiO_2 in wässeriger Kalklösung.

[1]) Compt. rend. **96**, 841 (1882).

(Über Grenzwerte siehe unten § 6.) Aller hydraulischer Kalk scheint Kieselsäure zu enthalten, die imstande ist Kalk zu absorbieren.

Bei diesen Absorptionen sind chemische Substitutionen zu erhalten. Hat z. B. das Hydrogel Kalk absorbiert, so wird es aus einer Lösung eines Kali- oder Natronsalzes einen Teil seines Kalkes gegen Kali auswechseln — und umgekehrt.

Diese Absorptionsverbindungen des Hydrogels von SiO_2 mit Alkalien in inkonstanten Verhältnissen können unter günstigen Umständen in gewöhnliche chemische Verbindungen übergehen. Wird die Absorptionsverbindung unter genügendem Kalizusatz in Wasser gelöst, und dann eingedampft oder mit Alkohol versetzt, dann scheidet sich die chemische Verbindung kristallinisch ab:

$$SiO_2 \cdot Na_2O \cdot 3\,H_2O$$

Bei Wiederauflösung in Wasser und Verdünnung zersetzt sich das Salz, und man muß sich vorstellen, daß labile und variable Molen-Komplexe von SiO_2, NaOH und H_2O-Molekeln entstehen, — wie sich dies auch aus der Bildungswärme und Zersetzungswärme des Natrium- oder Kaliumsilikats ergibt, welche abhängig ist von der Masse des Alkalis gegenüber der Kieselsäure. Wird die Kieselsäure aus der Lösung durch eine stärkere Säure wieder ausgeschieden, dann kommt sie auch wieder im kolloiden Zustande hervor.

Inwiefern die gelatinösen abgeschiedenen Verbindungen von Kiesäure mit anderen Kolloiden, z. B. mit Alaunerde (mit einer Lösung von kieselsaurem Alkali und von Aluminiumchlorür) eine unbestimmte Zusammensetzung haben, ist noch nicht genügend untersucht. Ich erwarte, daß die Zusammensetzung sehr variieren kann, je nachdem die Konzentrationen, das Verhältnis der Massen und die Temperatur verschieden sind.

b) Absorptionsvermögen von anderen (anorganischen) Hydrogelen.

Wenn das Absorptionsvermögen des Hydrogels immer annähernd proportional wäre seinem Gelwasser und der Lösungskonzentration, dann wäre die Erscheinung wenig hervortretend. Jedoch fand ich Hydrogele, die viel stärker absorbieren wie die Kieselsäure. Einzelne Zahlen aus vielen mögen das beweisen:

100 Mol. des Hydrogels absorbieren aus 40 ccm Lösung, enthaltend 20 Äq. der Säure oder des Salzes, die folgenden Mengen:

Zusammensetzung des Hydrogels, nachdem es eben trocken geworden war	Hydrogel von Metazinnsäure $SnO_2 \cdot 2{,}3\,H_2O$	Hydrogel von Zinnsäure $SnO_2 \cdot 3{,}2\,H_2O$	Rotes Kolloid von MnO_2 $MnO_2 \cdot 2{,}1\,H_2O$[1]
Salzsäure	12,1 Äq.		
Salpetersäure	8,3 „		
Schwefelsäure	15,0 „	16,0 Äq.	7,9 Äq.
Chlorkalium	1,8 „	2,1* „	3,0 „
Kaliumnitrat	1,6 „		3,5 „
Kaliumsulfat	2,4 „	4,8** „	9,65* „
		* aus der dreifachen Menge Flüssigkeit ** aus der doppelten Menge Flüssigkeit	* aus der fünffachen Menge Flüssigkeit

Sieht man von den Absorptionen des KNO_3 und KCl von Metazinnsäure ab, so wird bei diesen Verhältnissen durch die Hydrogele viel mehr Säure und Salz absorbiert, als dem Gelwasser entspricht (mit anderen Worten: mehr als wenn das lose gebundene Gelwasser die gelöste Substanz mit dem Lösungswasser teilte).

Zum Beweise lasse ich eine Berechnung folgen:

100 Mol. Metazinnsäure enthalten $100 \times 1{,}5$ Mol. $\times$ 18 mg lose gebundenes Wasser, das im trockenen Raum fortgeht[2]) = 2,7 g H_2O
oder Wasser im ganzen $100 \times 2{,}3 \times 18$ mg . . . . . = 4,1 g H_2O
100 Mol. haben aus 40 ccm mit 20 Äq. K_2SO_4 absorbiert 2·4 Äq. Um diese Verdünnung zu bewirken wären nötig[3]) . . . 7,6 g H_2O

Ebenso:

100 Mol. Zinnsäure enthalten lose gebundenes Wasser[4]) $100 \times 2{,}2 \times 18$ mg . . . . . = 3,9[6] g H_2O
oder Wasser im ganzen $100 \times 3{,}2 \times 18$ mg . . . . . = 5,7[6] g H_2O
100 Mol. Zinnsäure haben aus 40 ccm Lösung, enthaltend 20 Äq. K_2SO_4, absorbiert 4,8 Äq. Um diese Verdünnung zu bewirken, würden nötig sein[5]) . . . . . = 10,9 ccm H_2O

[1]) Das rote Kolloid von MnO_2 war bereitet nach der Methode von Fremy. (Compt. rend. **82**, 475 u. 1231 [1876]).

[2]) $SnO_2 \cdot 2{,}3\,H_2O$ wird nach meinen Versuchen zu $SnO_2 \cdot 0{,}8\,H_2O$ im trockenen Raum (über Schwefelsäure).

[3]) Denn:
$$\frac{20 - 2{,}4}{40}(40 + x) = 20$$
$$x = 7{,}6 \text{ ccm.}$$

[4]) Die Zinnsäure verlor in kurzer Zeit bei meinen Versuchen im trockenen Raum 1,2 Mol. H_2O und wurde ungefähr $SnO_2 \cdot H_2O$. Beim längeren Verweilen verliert sie nach meinen Versuchen, die ich später publizieren werde, noch mehr Wasser; sie erleidet also weitere Modifikationen.

[5]) Denn:
$$\frac{40 - 4{,}8}{80}(80 + x) = 40$$
$$x = 10{,}9 \text{ ccm.}$$

In beiden Fällen wird also viel mehr absorbiert als durch die Kieselsäure. Das Wasser des Hydrogels wird reicher an Salz als die Lösung, auch wenn man den ganzen Wassergehalt in Rechnung bringt.

Für die Säuren ist die Absorption sehr stark. Aus den Lösungen wurde bis 80 % der Säure absorbiert.

Für Alkalien ist die Absorptionserscheinung verwickelter, weil das Hydrogel von SnO_2 schon durch geringe Mengen Kali in Lösung gebracht wird. Von vielen Bestimmungen teile ich nur die folgende mit:

Aus einer schwachen Kalilösung kann Zinnsäure und auch Metazinnsäure fast alles absorbieren. Durch eine etwas stärkere Lösung wird ein Teil des Hydrogels gelöst, indem gleichzeitig der ungelöste Teil Kali absorbiert. Ist weniger als 1 Mol. KOH auf 10 Mol. Zinnsäure in 20 ccm Wasser da, dann wird das gelöste Hydrogel mit fast allem KOH schließlich wieder abgeschieden. Die Erscheinungen sind ganz abhängig von der Konzentration und der absoluten Menge (bei gleicher Temperatur). Ich erwähne sie nur, um anzuzeigen, daß auch diese Hydrogele Kali zu binden vermögen nach der Art von Absorptionsverbindungen.

Wird aber die Lösung eingedampft oder mit Alkohol versetzt, dann bildet sich:

kristallinisches $SnO_2 . K_2O . 3\,H_2O$

Das rote Hydrogel von MnO_2 bindet Kali ziemlich stark. Aus einer verdünnten Lösung (45 Äq. KOH in 200 ccm) absorbierten 100 Mol. MnO_2 mehr als die Hälfte (29,6 Äq.), — also fast $^1/_3$ Mol. KOH auf 1 Mol. MnO_2. — Wurde die Kalilösung konzentrierter genommen, bis zu ungefähr 3000 Mol. in 200 ccm, dann stieg die absorbierte Menge Kali bis zu 0,66 Mol. KOH auf 1 Mol. MnO_2.

Das schwarze armorphe MnO_2, welches aus der Lösung eines Mangansalzes durch ein Alkalihypochlorid gebildet wird, enthält unter denselben Umständen viel weniger Wasser als das rote. Es absorbiert dementsprechend viel weniger Salze aus einer wässerigen Lösung, als z. B. das Kaliumsulfat.

100 Mol. schwarzes Kolloid absorb. aus 40 ccm, enth. 20 Äq. K_2SO_4 3,3 Äq.
100 „ rotes „ „ „ 40 „ „ 20 „ „ 10,8 „

Es war zu erwarten, daß das rote Hydrogel von MnO_2 viel Kalk aus Kalkwasser absorbieren würde. Nachdem ersteres zu wiederholten Malen mit neuen Mengen gesättigten Kalkwassers geschüttelt war, fand ich:

auf 1 Mol. MnO_2 absorbiert 0,2 Mol. CaO,
also ungefähr 1 Mol. CaO auf 5 Mol. MnO_2

Aus 100 ccm einer Lösung von $CaCl_2$ und H_3N, die noch einmal erneuert wurde, wurde nicht mehr CaO als im vorhergehenden Versuche absorbiert, aber reichlich NH_3.

Ich fand:

auf 1 Mol. MnO_2... absorbiert... 0,21 Mol. CaO und 1,1 Mol. NH_3.

Mit den Hydrogelen von BeO, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 machte ich noch die folgenden Absorptions-Versuche:

Die Versuchssubstanzen befanden sich im Zustande, wie sie erhalten werden, wenn die Gallerte eben beim Anfühlen trocken geworden ist, also noch viel Wasser enthalten. Ihre Zusammensetzung habe ich bestimmt sowohl in diesem Zustande, als auch nachdem sie der mit Wasserdampf gesättigten Luft oder dem trockenen Raum lange Zeit ausgesetzt waren. Die Differenz der beiden letzteren Wassergehalte ist also das, was ich locker gebundenes Wasser nenne.

Diese Absorptionszahlen sind insofern zufällige, als sie abhängig sind von den sehr variablen Zuständen der Hydrogele und von der Temperatur. Je nachdem die Hydrogele aus Salzlösungen von verschiedener Konzentration, bei verschiedener Temperatur, und durch verschiedene Agentien abgeschieden sind, haben sie eine verschiedene Konstitution und dementsprechend ein größeres oder kleineres Absorptionsvermögen. Doch folgt aus den Versuchen und aus der Berechnung in den zwei letzten Spalten am deutlichsten, daß die Absorption von Kaliumsulfat stärker ist, als wenn das Gelwasser einfacherweise das Salz mit dem Lösungswasser teilte. Das Hydrogel von Eisenoxyd zeigt die stärkste Absorption.[1])

Auch kolloide Salze, wie Ferriphosphat oder Aluminiumphosphat haben nach W. Detmer ein ähnliches Absorptionsvermögen. Im allgemeinen gehört dazu die bekannte Erscheinung, daß kolloide Niederschläge so schwer reinzuwaschen sind.

3. Chemische Zersetzung von Salzen in Lösung durch Kolloide.

Die Hydrogele sind oft imstande, Basen oder Säuren aus Salzlösungen zu absorbieren, wobei also Säure resp. Basis frei wird und eine partielle chemische Zersetzung stattfindet.

Ich habe oben beim Hydrogel der Kieselsäure Beispiele ange-

[1]) Das ergibt sich aus der folgenden Tabelle.

führt, betreffend die Absorption von alkalischen Basen aus Salzen mit schwachen Säuren (Karbonate von K, Na, Ca — Phosphate — Borate), und die entsprechende Bildung von primärem Karbonat, Phosphat, Borat.

Von den kolloiden Humussubstanzen ist beobachtet worden, daß sie eine partielle Zersetzung von Karbonaten und Phosphaten bewirken können, ja selbst eine geringe Zersetzung von Salmiak und Chlorkalium. (Siehe unten zweiter Abschnitt § 4, e.) Die Hydrogele von Eisenoxyd und Alaunerde entziehen den Ammoniaksalzen in wässeriger Lösung einen Teil der Säure.[1])

Alle diese Erscheinungen sind, außer von dem Kolloid und dem Salze, noch von der Konzentration der Lösung und von der Temperatur abhängig.

Die merkwürdigste Erscheinung ist wohl die, daß das rote Kolloid von MnO_2 stark konstituierte Salze wie KCl, KNO_3, K_2SO_4 in wässeriger Lösung zersetzt.[2]) — Salze also, bei welchen man in wässeriger Lösung kein einzelnes Molekül dissoziiert annimmt, welches die Reaktion einleiten würde. Die Salze werden nicht allein absorbiert, sondern auch eine gewisse, wenn auch kleinere Menge des Alkalis. So z. B. fand ich:

Menge des trockenen Hydrogels	Zusammensetzung des trockenen Hydrogels	Idem im feuchten Raume	Idem im trockenen Raume	Absorbiert aus 10 ccm Lösung mit 20 Äq. K_2SO_4	Berechnete Absorption, wenn das lose gebundene Wasser des Hydrogels dem Lösungswasser zugezählt wird	Berechnete Absorption, wenn das ganze Wasser des Hydrogels dem Lösungswasser zugezählt wird
100 Mol.	$BeO \cdot 2{,}6\ H_2O$	$BeO \cdot \pm 4\ H_2O$	$BeO \cdot 1{,}4\ H_2O$	0,66 Äq. K_2SO_4	0,27 Äq. K_2SO_4	1,1 Äq. K_2SO_4
$\frac{100}{3}$ „	$Al_2O_3 \cdot 5{,}5\ H_2O$	$Al_2O_3 \cdot \pm 5{,}8\ H_2O$	$Al_2O_3 \cdot 2{,}6^3\ H_2O$	1,64 „ „	1,3 „ „	1,7 „ „
$\frac{100}{3}$ „	$Fe_2O_3 \cdot 6{,}0\ H_2O$	$Fe_2O_3 \cdot \pm 6{,}2\ H_2O$	$Fe_2O_3 \cdot 1{,}6\ H_2O$	2,32 „ „	1,8 „ „	
$\frac{100}{3}$ „	$Cr_2O_3 \cdot 11{,}0\ H_2O$	$Cr_2O_3 \cdot \pm 14{,}0\ H_2O$	$Cr_2O_3 \cdot 7{,}2\ H_2O$	1,56 „ „	1,16 „ „	0,4 „ „

Die Lösung würde etwas stärker geworden sein

[1]) R. Warington, Journ. f. prakt. Chem., **104**, 316 (1868).

[2]) do. N. F. **23**, 324 (1881).

100 Mol. MnO^2 . 2,2 H_2O absorbierten aus 40 ccm enthaltend 20 Äq. Salz:
10,8 Äq. K_2SO_4 und 1,0 Äq. KOH[1])
3,5 „ KNO_3 und 1,7 „ „
3,0 „ KCl und 0,5 „ „

Die Filtrate reagierten natürlich stark sauer.

Beim Kaliumsulfat hat die Bildung von $KHSO_4$ einen befördernden Einfluß auf die Kaliabsorption, weil freie Schwefelsäure dadurch in ihrer Rückwirkung gehemmt wird. Dadurch, daß das Volum der K_2SO_4-Lösung vergrößert oder letztere konzentrierter gemacht wird, kann die Kaliabsorption durch die gleiche Menge Kolloid bedeutend gesteigert werden. Eine Serie von 19 Versuchen mit verschiedenen Mengen und Konzentrationen ergaben das folgende (berechnet auf 100 Mol. Kolloid):

100 Mol. rotes Kolloid von MnO_2	Äq. KOH absorbiert	In den Versuchen war also:
Geschüttelt mit 10—50 Äq. K_2SO_4 in 100 ccm	0,54—1,56	Die Konz. der Lösung zunehmend.
„ „ 2mal (10—50 „ „) „	1,32—2,26	Idem, und 2mal mehr Volum.
„ „ 3mal (10—50 „ „) „	2,22—3,04	Idem, und 3mal mehr Volum.
„ „ 4mal (10—50 „ „) „	2,44—3,28	Idem, und 4mal mehr Volum.
„ „ 604 Äq. K_2SO_4 in 500 ccm	4,58[2])	Die Lösung gesättigt und die Menge derselben sehr groß.

Durch Erhöhung also der Konzentration der Lösung und durch Vergrößerung des Volums derselben konnte die Menge des absorbierten Kalis und der freigemachten Schwefelsäure gesteigert werden.

Das kolloide Bindungsvermögen des Hydrogels von MnO_2 für Kali ist also stark genug, um Kaliumsulfat zu zersetzen, und in Gleichgewicht zu treten mit der chemischen Energie zwischen 2 KOH aq[3]) und H_2SO_4 aq, zwischen KOH aq und HNO_3 aq, zwischen KOH aq und HCl aq.

---

[1]) Die gebundene Menge KOH wurde berechnet aus dem durch Titration bestimmten Gehalte des Filtrats an freier Säure.

[2]) Wenn man annimmt, daß die gesättigte K_2SO_4 Lösung dem Kolloid alles lose gebundenes Wasser entzog (1,4 Mol.), so würde dennoch bei diesem Versuche 18 Äq. K_2SO_4 und 4,5 Äq. KOH absorbiert sein.

[3]) aq. bedeutet: in einem Überschuß von Wasser gelöst.

D. Tommasi[1]) hat i. J. 1881 eine Beobachtung mitgeteilt, die nach meiner Ansicht zu derselben Kategorie gehört. Gefälltes blaues Kupferoxyd, also Hydrogel von Kupferoxyd, behandelt mit Lösungen von NaCl, KCl, KBr, Na_2SO_4, absorbiert eine gewisse Menge der Säuren, so daß die Lösung alkalisch wird (bei 4°). Das Hydrogel nimmt eine grüne Farbe an durch die Aufnahme von HCl oder HBr_2. D. Tommasi hat wohl die Menge freies Alkali bestimmt, aber nicht die Menge Hydrogele, sowie die Menge und die Konzentration der Lösung. Daß er bei Anwesenheit eines Tropfen Essigsäure eine stärkere Absorption beobachtete, erkläre ich dahingehend, daß die Essigsäure einen Teil des freigewordenen Alkalis neutralisierte und also die Umkehrung der Reaktion verminderte.

4. Die Umbildung der Hydrogele in chemische Hydrate, sowie der Absorptionsverbindungen in gewöhnliche chemische Verbindungen.

Wenn die Hydrogele oder im allgemeinen die Kolloide der Oxyde oder der Salze in chemische Hydrate sich umsetzen, dann haben sie auch das Vermögen eingebüßt, Absorptionsverbindungen zu bilden, wie ich diese oben beschrieben habe.

Die Umsetzung ist am besten zu konstatieren, wenn das Hydrogel eine kristallinische Form annimmt. So haben BeO und Al_2O_3 die Eigenschaft, sich aus ihrer alkalischen Lösung kristallinisch abzuscheiden.[2]) Ich fand für diese Kristalle die folgende Zusammensetzung:

	Auf 1 Mol. Oxyd		
	an der Luft trocken	im feuchten Raum	im trockenen Raum oder bei 100°
Hydrat des Berylloxyds	1,05 H_2O	1,2 H_2O	1,00 H_2O
Hydrat des Aluminiumoxyd	3,18 H_2O	3,2 H_2O	3,06 H_2O.

Die trockenen Substanzen entsprechen also einfachen chemischen Formeln, $BeOH_2O$ und $Al_2O_3 . 3\,H_2O$. Sie sind sehr wenig hygroskopisch (wahrscheinlich war das Hydrat des Aluminiumoxyds noch nicht ganz frei von kolloidem Oxyd), und die kleinen Mengen Wasser, die sie aus feuchter Luft anzogen, wurden schnell wieder über Schwefelsäure abgegeben.

---

[1]) Compt. rend. **92**, 453 (1875).

[2]) Berylloxydhydrat scheidet sich aus der alkalischen Lösung durch Kochen aus, Aluminiumoxydhydrat scheidet sich spontan aus, wenn die Lösung gesättigt ist, sonst durch Kohlensäure.

Außerdem sind diese Hydrate, verglichen mit den Hydrogelen, in ziemlich weiten Temperatur-Grenzen beständig geworden. Die Hydrogele haben bei jeder Temperatur eine andere Zusammensetzung. Das Hydrat des Berylloxyds bleibt dagegen nach meinen Versuchen unzersetzt bis 200°, die Zersetzung wird erst bei 220° eine rasche. Das Hydrat der Alaunerde bleibt unzersetzt bis 170 bis 180°.[1])

Wenn diese Hydrate aus Salzlösungen ausgeschieden sind, sind sie leicht auszuwaschen. Wenn die Kristalle sehr fein sind, besteht vielleicht noch eine gewisse Adhäsion mit der Lösung, aber diese Adhäsion ist von einer niederern Ordnung, — wenn ich diesen Ausdruck hier anwenden darf — als es der Fall ist bei den Hydrogelen. Das stimmt überein mit der allgemein bekannten Beobachtung, daß kolloide Niederschläge erst gut auswaschbar werden, wenn sie kristallinisch geworden sind (wie z. B. Magnesiumammoniumphosphat $Mg.NH_4.PO_4.12\,H_2O$), oder sich wenigstens soviel als möglich verdichtet haben (wie z. B. Chlorsilber).

Wenn die kristallinischen Hydrate von BeO und Al_2O_3 mit Lösungen von Kaliumsulfat geschüttelt werden, findet keine Absorption statt; wie die folgenden Versuche lehren:

			wurde absorbiert
Von	2 g $BeOH_2O$	—20 ccm Lösung (enthaltend 4 Äq. K_2SO_4)	0,00 Äq. K_2SO_4
	3 g $Al_2O_3 \cdot 3{,}07\,H_2O$	—20 ccm „ („ 4 „ „)	0,00 „ „
	3 g „	—20 „ „ („ 10 „ „)	0,04 „ „

Bis jetzt sind von den Dioxyden der 4. Gruppe des periodischen Systems: Silizium, Zinn, Titan, Blei und Germanium[2]) keine Hydrate bekannt, sondern nur Hydrogele. Allein vom Bleioxyd ist ein Hydrat bereitet: $(PbO)_3.H_2O$, welches kristallinisch ist.

Auch die Hydrogele von Salzen können unter Umständen in kristallinische Salze, deren Zusammensetzung einer normalen chemischen Formel entspricht, übergehen. Ich erwähnte davon schon einige Beispiele, wie Natriumsilikat, Kaliumstannat.[3]) Bisweilen findet dies

[1]) Über das Hydrogel und das Hydrat von Berylloxyd siehe J. f. pr. Ch. **26**, 227 (1882). Über die Alaunerde, die Zinnsäuren werde ich meine Versuche an anderer Stelle ausführlicher mitteilen.

[2]) Siehe meine Notiz im Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas **6**, 205 (1887).

[3]) So geht kolloides Zinkarseniat nach Coloriano durch Kochen der Lösung, in welcher es gebildet ist, in Kristalle von der Zusammensetzung $As_2O_5\ 2\,(ZnO)\cdot H_2O\cdot 2\,H_2O$, und bei längerem Kochen in die kristallinische Verbindung $As_2O_5\cdot 4\,(ZnO)\cdot H_2O$ über (Bull. soc. chim. **45**, 709).

statt bei einfachem Eindampfen der Lösung, oder durch Versetzen derselben mit Alkohol — zuweilen auch durch längere Berührung mit der Lösung, wie bei Phosphaten — andererseits wieder erst bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Drucke, in geschlossenen Röhren. Rousseau[1]) und auch Gorgeu[2]) haben aus geschmolzenen Gemischen von $MnCl_2$, NaOH und $NaNO_3$ kristallinische Verbindungen von MnO_2 und Na_2O bereitet, die wenig Natron enthalten und bei Rot- resp. Weißglühhitze dargestellt wurden:
Bei Rotglühhitze $(MnO_2)_5Na_2O$ in glänzenden schwarzen Rhomboidern, bei Weißglühhitze $(MnO_2)_{12}Na_2O$ in seideglänzenden schwarzen Nadeln.

Die basischen Salze, welche sich so oft im kolloiden Zustande von sehr wechselnder Zusammensetzung aus Lösungen bilden, können unter anderen Umständen in kristallinischem Zustande als normale chemische Verbindungen erhalten werden.[3])

Durch Erhitzen der Zinnsäure oder Metazinnsäure mit konzentrierter Schwefelsäure werden dieselben gelöst und beim Abkühlen bildet sich nicht eine Absorptionsverbindung, wie die oben behandelte, sondern ein kristallinisches Zinnsulfat $SnO_2 . 2(SO_3)$.[4])

Nicht allein die Oxyde, sondern auch Salze können sich als Hydrogele aus Lösungen abscheiden, wie z. B. Phosphate, Karbonate usw., wenn man die Lösung eines Alkaliphosphates oder Karbonates mit einer Lösung eines anderen Salzes (von einer alkalischen Erde, Erde oder einem schweren Metalle) vermischt, oder wenn man Säure und Base zusammenbringt. In diesen Fällen ist die Zusammensetzung des Hydrogels schwer festzustellen. Immerhin absorbiert das Hydrogel von dem neu entstandenen löslichen Salz, und außerdem ist das Verhältnis zwischen Säure und Base in dem präzipitierten Salze ein variables.

Darum bleibt bis jetzt die vielleicht im Hydrogel enthaltene chemische Verbindung unbekannt; oder besser gesagt: es ist unsicher, ob man annehmen soll, daß die zwei Komponenten (z. B. Phosphorsäure und Kalk) miteinander nur eine Absorptionsverbindung mit variabler Zusammensetzung bilden, oder ob anzunehmen ist, daß eine chemische Verbindung in einfachem Verhältnis gebildet ist, welche

[1]) Compt. rend. **103**, 261 (1886).
[2]) Compt. rend. **107**, 1796 (1890).
[3]) Siehe die Bereitung von basischen Salzen von Zink, Kadmium, Aluminium, Ferri-, Uran-Sulfat in Kristallen durch Athaneseo, aus Lösungen bei höherer Temperatur. compt. rend. **103**, 272 (1886).
[4]) A. Ditte, Compt. rend. **104**, 172 (1887).

Verbindung im Hydrogel-Zustande auftritt und außerdem andere Substanzen aus der Lösung absorbiert hat.[1]) In den meisten Fällen scheint mir das letzte wahrscheinlicher.

Wenn 1 Mol. Phosphorsäure mit Kalkwasser in Übermaß (wenigstens 5 CaO) versetzt wird, bildet sich nach Blarez[2])

$$P_2O_5 . 3{,}6\ CaO . xH_2O$$

welche durch Auswaschen mit Wasser 0,3 CaO verliert. Ob dabei ein Grenzwert erhalten wird, ist nicht untersucht worden.

Sehr wichtig ist es, jetzt konstatiert zu wissen, daß bei der Bildung solcher kolloiden Niederschläge, wie von den Phosphaten des Kalzium, Barium usw., die Bildungswärme viel geringer ist, als diejenige, welche bei der Bildung der kristallinischen Verbindungen auftritt[3]); so z. B. beträgt die Bildungswärme für Bariumphosphat

aus 2 Mol. P_2O_5 aq. und 3 BaO aq. im kolloid. Zustande 68 cal.
„ kristall. „ 32 cal. mehr.

---

[1]) Lehrreich ist auch das folgende Beispiel. Nach G. Krüß: Ber. Ch. Ges. 1887, 2369, schlägt H_2S aus $AuCl_3$ aq. eine kolloide Substanz nieder, die aus Gold besteht, welche Schwefel stark absorbiert hält, aber nur zum kleinen Teil sich als Schwefelgold (Aux Sy) erweist, denn der Schwefel des Niederschlags ist durch Lösungsmittel fast ganz entziehbar.

Dagegen schlägt aus einer Lösung von AuCN in KCN, die mit H_2S gesättigt ist, Salzsäure eine Substanz nieder, welche wohl noch Schwefel absorbiert hält; wenn dieser aber durch Behandlung mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff (also mit viel Mühe) abgetrennt ist, dann bleibt auch fast reines Schwefelgold (Au_2S) übrig, das jedoch noch nicht von kristallinischer Struktur ist.

Vielleicht ist hier also anzunehmen, daß die chemische Verbindung von Schwefel und Gold sich als Ganzes im kolloiden Zustande abgeschieden hat, und also noch mit Schwefel eine Absorptionsverbindung gebildet hat. Vielleicht ist die Sache auch anders zu denken, und ist der Übergang zwischen chemischer Verbindung und Absorptionsverbindung hier nicht so scharf zu ziehen. Ich will an dieser Stelle nicht weiter auf die nähere Betrachtung eingehen.

[2]) Compt. rend. **104**, 270 (1887).

[3]) Diese kolloiden Niederschläge gehen bald in den kristallinischen Zustand über. Siehe verschiedene Abhandlungen von Berthelot und von Joly, in den Compt. rend. **103** u. **104**.

Berthelot bemerkt, daß bei der Bildung der kolloiden Phosphate der alkal. Erden die Phosphorsäure mehr als drei Mol. Basis mitschleppen kann, und sich also polyalkoholisch beträgt, aber nicht wie eine dreibasische Säure. Bei der Umsetzung in eine kristallinische Verbindung geht dann nach Berthelot die alkoholische Sättigung der Phosphorsäure in eine saure über.

In einem einfachen Falle, bei der Magnesia, kommt es mir wahrscheinlich vor, daß diese, sobald sie im kolloiden Zustande aus einer Lösung abgeschieden wird, die chemische Verbindung $MgO . H_2O$ enthält. Sobald die Flocken bei gewöhnlicher Temperatur so viel Wasser verloren haben, daß sie beim Anfühlen trocken erscheinen, oder wenn sie über Schwefelsäure bei 100°, selbst bis 200° getrocknet wieder in einer feuchten Atmosphäre sich mit Wasser gesättigt haben, so enthalten sie nach meinen Versuchen 2,6 bis 2,7 Mol. H_2O. Jedoch ist davon nur 1,6 Mol. kolloid gebunden; über Schwefelsäure, oder beim Erhitzen bis zu 350° behalten sie die Zusammensetzung $MgO . H_2O$.[1])

5. Substitution bei Absorptionsverbindungen.

Wenn die Hydrogele eine kristalloide Substanz absorbiert haben, kann diese durch andere ersetzt werden. Wenn ein Hydrogel eine gewisse Substanz a aus einer Lösung absorbiert hat, hierauf aus der Lösung genommen wird, und dann in eine Lösung einer Substanz b gebracht wird, wird diese letzte Lösung eine gewisse Menge von a auslösen, bis Gleichgewicht eingetreten ist; das Hydrogel wird aber zugleich von b absorbieren, bis gleichfalls Gleichgewicht eingetreten ist. Es hat also keine wahre, nur eine scheinbare Substitution stattgefunden. Inwieweit aber das Gleichgewicht mit a auf den Gleichgewichtszustand mit b zurückwirkt, ist kein einfaches Problem. So lange die absorbierten Mengen gering sind, weil die Absorptionen in verdünnten Lösungen stattfinden, wird die Erscheinung der Absorption annähernd additiv[2]) sein, das heißt: a und c werden beide absorbiert, ohne daß sie sich gegenseitig merkbar beeinflussen.

Wenn aber die absorbierte Menge von a groß ist, kann es vorkommen, daß das Hydrogel, nachdem es in die zweite Lösung gebracht ist, mehr von a verliert, als nötig ist, um sich mit dem Wasser in Gleichgewicht zu setzen, weil die Substanz b einen Teil von a verdrängt. Die schwächer gebundene Menge von a (schwächer gebunden, weil sie in größerer Quantität absorbiert war) wird ersetzt durch die stärker gebundene Menge von b (stärker gebunden, weil sie in kleinerer Quantität gebunden wird). Wenn überhaupt b stärker gebunden wird als a,

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **26**, 238 (1882).

[2]) Über den Unterschied von additiv und kumulativ siehe Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1885, Bd. I, S. 812.

so wird die Verdrängung von b durch a noch bedeutender sein. Diese ist eine wahre Substitution.

Wenn ein Hydrogel mit einer Lösung einer Substanz a in Gleichgewicht getreten ist (und also gegenüber der Endkonzentration der Lösung a bis zur Sättigung absorbiert hat), und wenn weiter eine andere Substanz b in dieser Lösung aufgelöst wird, dann können die Substitutionen um so größer sein, je nachdem das Absorptionsvermögen für b stärker ist als für a, und je nachdem die Lösung für b konzentrierter gemacht wird. Wird das Hydrogel nach der Sättigung mit a aus der Lösung genommen und wiederholt mit einer neuen Lösung von b behandelt, dann wird (unter sonst gleichen Umständen) a desto eher oder später durch b ersetzt, je nachdem das Absorptionsvermögen des Hydrogels für b größer oder kleiner ist als für a. Wenn eine chemische Wirkung zwischen den Substanzen a und b stattfindet, dann wird die Substitutionserscheinung komplizierter.[1])

Hat ein Hydrogel ein Salz aus einer Lösung absorbiert, und wird ein anderes Salz darin gelöst, so können dabei chemische Substitutionen auftreten. So kann z. B. wenn Kalk durch Kieselsäure absorbiert ist und Chlorkalium in die Kalklösung gebracht wird, ein größerer oder kleinerer Teil Kalk durch Kali ersetzt werden und Chlorkalium in Lösung kommen. Es werden nun Kali, Kalk und daneben noch etwas Chlorkalium gebunden.[2]) Derselben Art sind die Erscheinungen, wenn kolloide Silikate – z. B. die künstlich auf dem nassen Wege bereitet sind und aus SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, Na_2O bestehen – mit einer Lösung eines Kalisalzes oder eines Ammonsalzes behandelt werden. Eine gewisse Menge K_2O wechselt aus gegen Ca, Mg, Na im äquiv. Verhältnis. Betrachtet man die amorphen Silikate der Ackererde als kolloide Substanzen (siehe unten II. Abschnitt, § 2), so

---

[1]) Ein Beispiel: 100 Mol. rotes Hydrogel von MnO_2 wurden mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, bis zum Gleichgewichts-Zustande. Es wurden 3,[3] Mol. SO_3 absorbiert. Die Endstärke der Lösung war $0{\cdot}086^5$ Mol. SO_3 im ccm. Darauf wurde eine Menge festes K_2SO_4 zugemischt, welche Menge sich löste. Nun wurden nicht allein 4,95 Mol. K_2SO_4 absorbiert, sondern auch 1,07[5] Mol. SO_3 in Freiheit gesetzt. Die Anziehung des gelösten Kaliumsulfats auf die Schwefelsäure, wodurch eine gewisse Menge saures Salz gebildet werden könnte, ist dabei mit im Spiele. Die 1,07 Mol. SO_3 dürfen also nicht ganz als durch Substitution freigemacht betrachtet werden.

[2]) Siehe oben Seite 87 und Mitteilg. d. Landw. Versuchsstat. **23**, 303 LXV in Konnektion mit Versuch LIX.

gehören auch dazu die Absorptionserscheinungen in der Ackererde bei Behandlung mit Salzlösungen, insofern sie von diesen Silikaten hervorgebracht werden. Das ungleiche Absorptionsvermögen des Kolloids für verschiedene Basen kommt dabei in Betracht.

6. Theoretische Betrachtungen über die Bildungsgesetze der Absorptionsverbindungen der Kolloide.

Diese Verbindungen gehören zu der Kategorie der Verbindungen nach nicht konstanten Verhältnissen und stehen daher den Lösungen nicht fern.

Ein Hydrogel kann Gase absorbieren; die Wirkung ist abhängig von der Natur des Hydrogels und des Gases, von ihren Massen und von der Temperatur.

Ein Hydrogel kann Flüssigkeiten absorbieren und gelöste Substanzen aus Flüssigkeiten. Die Absorption ist von denselben Faktoren abhängig.

Die Reaktion bei den Absorptions-Erscheinungen ist umkehrbar, wenn wenigstens keine molekularen Änderungen des Kolloids dabei stattfinden; sie verläuft nicht in einer Richtung, sondern es bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den Körpern des heterogenen Systemes: der Lösung der absorbierbaren Substanz und dem Kolloid, das eine gewisse Menge Substanz absorbiert hat.

Was die Beobachtungen über das Wesen und den Gang der Reaktion gelehrt haben, glaube ich in den folgenden Sätzen zusammenfassen zu können.

1. Nehmen wir an, daß die Absorptionsverbindungen homogen sind — das heißt: jedes Molekül oder jedes Mol enthält die absorbierte Substanz in demselben Verhältnis, — welche Hypothese große Wahrscheinlichkeit hat —: dann werden, wenn eine Änderung in dem System hervorgebracht wird, die Mole alle reicher oder ärmer an absorbierter Substanz. Diese Änderungen können die Temperatur, oder die Mengen der aufeinander lagernden Substanzen, oder die Konzentration der Lösung betreffen.

Bei der partiellen Zersetzung einer Absorptionsverbindung werden nicht, wie bei der Dissoziation der chemischen Verbindungen, eine gewisse Zahl Molekeln in zwei oder mehr Komponenten zersetzt, sondern alle Molekeln oder Mole verlieren eine gleiche Menge der absorbierten Substanz und bleiben homogen, bis wieder Gleichgewicht

eingetreten ist. Das Umgekehrte gilt bei einer Bildung von der Absorptionsverbindung, oder bei einer Bereicherung der absorbierenden Substanz an absorbierter Substanz.

Die Absorptionskraft ist keine konstante. Wenn z. B. ein trockenes Hydrogel aus einem Wasser-Medium (gasförmig oder flüssig) Wasser absorbiert, so tut es das mit abnehmender Kraft, und also auch langsamer, nachdem schon mehr Wasser absorbiert ist. Umgekehrt, wenn es Wasser verliert, wird dieses langsamer abgegeben, je nachdem das Hydrogel wasserärmer geworden ist. In gleicher Weise werden, sobald ein Hydrogel aus einer Lösung eine Substanz absorbiert, die ersten Mengen selbst aus verdünnter Lösung schnell und in größerer Menge aufgenommen; die Kraft, womit der Widerstand der Flüssigkeit überwunden wird, ist dann noch am größten. Je mehr absorbiert ist, desto schwächer wird die Absorptionskraft gegenüber dem Widerstand der Flüssigkeit. Um die absorbierte Menge zu vergrößern, muß also der Widerstand des Wassers verkleinert werden; dies wird erreicht, wenn die Lösung konzentrierter gemacht wird. Umgekehrt sind stets größere Mengen Flüssigkeit nötig, um die absorbierte Substanz wieder zu lösen, nachdem die Absorptionsverbindung bereits einen größeren Teil davon wieder abgegeben hat.

2. Die gebundene Menge hängt auch von dem Zustande des Kolloids oder Hydrogels ab, vorausgesetzt, daß alle anderen Umstände dieselben sind; das Hydrogel erfährt durch Eintrocknen, Erwärmen usw. eine Änderung, wodurch auch das Absorptionsvermögen geändert wird.[1])

Als Beispiel führe ich hier die Metazinnsäure an:

	absorbiert aus 40 ccm mit 10 Mol.
100 Mol. Metazinnsäure . . .	7,5 Mol. Schwefelsäure; 1,6 Mol. Kaliumsulfat,
100 „ ders. Metazinnsäure bei 100° getrocknet	6,5 „ „ ; $1{,}2^5$ „ „

Hat sich dasselbe Hydrogel auf andere Weise gebildet, dann tritt der Unterschied seines Absorptionsvermögens noch mehr hervor, wie z. B.: Rotes Hydrogel von MnO_2 und schwarzes; ferner Zinnsäure und Metazinnsäure.

3. Jedes Hydrogel hat ein eigenes Absorptionsvermögen für eine Säure, eine Base oder ein Salz; so nimmt das Absorptionsvermögen für K_2SO_4 in wässeriger Lösung in der folgenden Ordnung zu:

---

[1]) Ich verweise auf die beiden Kurven der Seite 107 (Fig. 1 u. 2).

Hydrogel von SiO_2
„ „ SnO_2 (Metazinns.),
„ „ SnO_2 (Zinns.),
„ „ MnO_2 (rotes).

4. Das eine Hydrogel absorbiert die Säuren stärker, das andere die Basen, das dritte die Salze; — und wiederum werden auch verschiedene Säuren (Basen oder Salzen) mit verschiedener Stärke aus Lösungen absorbiert.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Absorption am stärksten auftritt, wenn das Hydrogel und die absorbierte Substanz unter anderen Umständen auch zu chemischen Verbindungen zusammentreten können. So z. B. absorbiert Zinnsäure viel Schwefelsäure und noch mehr Kali.

100 Mol. Zinnsäure	absorbieren aus	8	Mol. Schwefelsäure
100 „ Metazinnsäure	40 ccm enthaltend 10 Mol. SO_3	7^4	„ „

Scheint es also, als ob eine Absorptionsverbindung oft der Bildung einer chemischen Verbindung vorangehen kann, so muß man jedoch dabei berücksichtigen, daß die erstere viel schwächer ist, und daß, wie in verschiedenen Fällen schon konstatiert ist, die Bildungswärme eine geringere ist.

Auch selbst in konzentrierter wässeriger Flüssigkeit kann bei der Absorptionsverbindung von Metazinnsäure und Schwefelsäure nicht das Verhältnis $SnO_2 . SO_3$ erreicht werden.

Ich erhielt in einer Flüssigkeit von 1 Teil H_2SO_4 auf 2 Teil Wasser die folgende Absorption:

$$SnO_2 . xH_2O . 1/4 (H_2SO_4).$$

Die Anfangsflüssigkeit hatte die Zusammensetzung
$H_2SO_4 . 10 H_2O$, die Endflüssigkeit $H_2SO_4 . 10{,}4 H_2O$.

4. Das Absorptionsvermögen ist ferner von der Temperatur abhängig. Dieses folgt schon daraus, daß aus dem Hydrogel bei der Erwärmung eine gewisse Menge Wasser entbunden wird, und daß die absorbierten Substanzen durch warmes Wasser leichter gelöst werden als durch kaltes. Der Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsvermögen ist noch für keinen Fall numerisch untersucht.

5. Wenn das Absorptionsvermögen gegeben ist, — also wenn man ein bestimmtes Hydrogel in einem bestimmten Zustande und eine bestimmte absorbierbare Substanz bei einer bestimmten und konstanten Temperatur berücksichtigt — so hängt die Menge der durch ein bestimmtes Gewicht des Hydrogels absorbierten Substanz nur von

der Konzentration der Lösung ab. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen dem Absorptionsvermögen des Hydrogels oder Kolloids einerseits, und der entgegenwirkenden Kraft des Wassers (Lösungsvermögen) andererseits. Ist dabei eine chemische Zersetzung der sich in Lösung befindenden Substanz im Spiele[1]), so nimmt das chemische Bindungsvermögen noch an der Bildung des Gleichgewichtes teil (z. B. von Kali und Schwefelsäure, Kali und Kohlensäure, Natron und Phosphorsäure usw.). Es gilt dabei die Voraussetzung, daß das Hydrogel selbst sich nicht in der Flüssigkeit lösen kann.

Je nachdem also die Lösung stärker ist, wird mehr, aber in abnehmendem Maße, daraus absorbiert, so daß zuletzt eine Grenze erreicht wird.

Daraus ergibt sich, daß die gleiche Menge Hydrogel aus einer größeren Menge Flüssigkeit, sowie aus ein und derselben Menge aber aus stärkerer Flüssigkeit mehr absorbiert. Denn in beiden Fällen kann die Endkonzentration der Flüssigkeit eine stärkere sein.[2])

Nun ist ganz deutlich, daß der Grenzwert der Absorption erst dann erreicht wird, wenn die Flüssigkeit im Endzustande des Versuches mit der Substanz (welche absorbiert wird) gesättigt ist; im Falle eines Salzes z. B., wenn sich am Ende noch ungelöstes Salz neben dem Hydrogel in der Flüssigkeit befindet. Diese Grenzzustände sind aber nie untersucht, die Bestimmung der absorbierten Menge ist in diesem Falle beschwerlich.

---

[1]) Siehe oben Abschnitt 3.

[2]) Aus zahlreichen Bestimmungen teile ich einzelne numerische Beweise für obige Sätze mit:

1. Wenn ich verschiedenen Mengen ein und desselben Hydrogels nahm, und diese mit denselben proportionalen Mengen einer Lösung von derselben Stärke behandelte, fand ich immer die Zusammensetzung der Lösung gleich, sobald Gleichgewicht erhalten war.

2. Bei einer Versuchsreihe, bei der die Menge Hydrogel konstant, die Stärke der Lösung konstant, die Menge der Lösung zunehmend war, erhielt ich:

		Absorbiert	Endstärke der Lösung
100 Mol. Hydrogel von Zinnsäure absorbiert.:	aus 40 ccm mit 10 Mol. SO_3	8 Mol. SO_3	5,0 Mol. SO_3 in 100 ccm Lös.
	„ 80 „ „ 20 „ „	9,8 „ „	12,8 „ „ „ „ „ „
	„ 400 „ „ 100 „ „	11,5 „ „	22,2 „ „ „ „ „ „

Die Endstärke der Lösung nahm zu, da mehr absorbiert wurde. Aber die Absorption vermehrte sich in viel geringerem Grade als die Endstärke.

Bei einer bestimmten Temperatur muß jeder Zusammensetzung der Lösung eine bestimmte Menge absorbierter Substanz entsprechen. Wenn man also — die Menge Hydrogel konstant — von den verschiedensten Mengen Lösung (derselben Säure oder Base, oder desselben Salzes usw.) und der verschiedensten Stärke der Lösung ausgeht, dann wird doch, sobald Gleichgewicht erhalten ist, die Endstärke eine solche sein, daß, wenn die Endstärke in einem Versuche größer oder kleiner erhalten ist als in einem anderen Versuche, auch mehr oder weniger absorbiert ist; und ferner, wenn dieselbe Endstärke in zwei Versuchen erhalten wird, auch dieselbe Menge absorbiert ist, oder umgekehrt. Sobald in zwei Versuchen dieselbe Menge absorbiert ist, muß auch die Endstärke der Lösung gleich gefunden werden.[1])

3. Versuche unter der Bedingung, daß die Menge Hydrogel konstant, die Menge Lösung konstant, die Stärke der Lösung zunehmend war, ergaben:

		Absorbiert	Endstärke der Lösung
100 Mol. Hydrogel von Metazinnsäure absorb.:	aus 20 ccm mit 10 Mol. SO_3	8,0[7] Mol. SO_3	9,6 Mol. SO_3 in 100 ccm Lös.
	„ 20 „ „ 20 „ „	10,3[6] „ „	48 „ „ „ „ „ „
	„ 20 „ „ 50 „ „	15,0[9] „ „	174 „ „ „ „ „ „
100 Mol. Hydrogel von Metazinnsäure absorb. in 13 Versuchen	aus 160 ccm mit 14 bis 600 Mol. SO_3	7,71 bis 20,9 Mol. SO_3	3,9[3] bis 362 Mol. SO_3 in 100 ccm Lösung

[1]) Das wurde z. B. durch die folgenden Versuche bestätigt, mit Metazinnsäure und Schwefelsäure:

Anfangszustand der Lösung		100 Mol. Metazinnsäure absorbierten	End-Konzentration der Lösung
ccm	Mol. SO_3	Mol. SO_3	In 100 ccm Lösung
40	10	7,4	6,4 Mol. SO_3
200	20	7,5	6,3 „ „
10	10	8,5[5]	14,4 Mol. SO_3
80	20	8,5[2]	14,0 „ „
400	50	8,2[1]	10,5 Mol. SO_3
180	29	8,2[4]	11,5 „ „

Werden alle Versuche graphisch dargestellt, so daß die Ordinaten die Menge absorbierter Substanz und die Abszissen die Endstärke der Lösungen angeben, dann werden die dadurch erhaltenen Punkte in eine Kurve zu liegen kommen, wie sie die folgenden Figuren darstellen (je nachdem die Endstärke die Konzentration oder die Verdünnung angibt).

Fig. 1.
Endstärke der Lösung:
= Teile Substanz in 100 Teile Wasser gelöst.

Fig. 2.
Endstärke der Lösung:
= Teile Wasser die 1 Teil Substanz enthalten.

Für die Absorption der Schwefelsäure durch die Metazinnsäure habe ich zwei solche Kurven (aus zwei Serien von Versuchen abgeleitet) konstruiert.[1])

Sie werden in Fig. 3 in einer verbesserten Form dargestellt; denn es scheint mir jetzt am zweckmäßigsten, die Resultate der Versuche auszudrücken durch die Endkonzentrationen des Kolloids und der Lösung, und diese als Ordinate und Abszisse zu benutzen.

Es sind dann:

Mit rotem Kolloid von MnO_2 (100 Mol.) und Kaliumsulfat-Lösung:

ccm	Mol. K_2SO_4	Mol. K_2SO_4 absorbiert	In 100 ccm der Endlösung
34,9	8,7	$5{,}1^5$	$8{,}8^7$ Mol. K_2SO_4
150	18,42	$5{,}1^3$	$8{,}8^3$ „ „

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **23**, 333 und 337 (1881) und Fig. 3.

Die Richtigkeit dieser Kurve wurde auf verschiedene Weise kontrolliert Zwei Punkte wurden irgendwo auf der Kurve ausgemessen. Dann wurde eine willkürliche Menge Metazinnsäure genommen und eine willkürliche Menge einer Schwefelsäure, die eine solche Stärke besaß, daß sie außer der Menge SO_3, die der Abszisse entsprach, noch so viel Schwefelsäure enthielt, als der Ordinate entsprach (auf die Menge Metazinnsäure des Versuches berechnet). Nach dem Zusammenschütteln, bis der Gleichgewichtszustand eingetreten war, wurde die Endstärke bestimmt. Sie ergab sich in beiden Versuchen der gemessenen Abszisse gleich.

Auch wurde festgestellt, daß, wenn Gleichgewicht erhalten war, eine neue Menge Säure von der gefundenen Endstärke zugemischt werden konnte, ohne daß mehr absorbiert wurde.

Die Zahl der Mol. Substanz absorbiert in 100 Mol. Kolloid = die Konzentration des Kolloids.

Die Zahl der Mol. Substanz gelöst in 100 Mol. (oder Gramm) Wasser = die Konzentration der Lösung.

Die früheren Zahlen der Versuche sind mit Hilfe der bekannten spezifischen Gewichte der verdünnten Schwefelsäure umgerechnet, und auf diese Weise sind die Kurven in Fig. 3 erhalten.

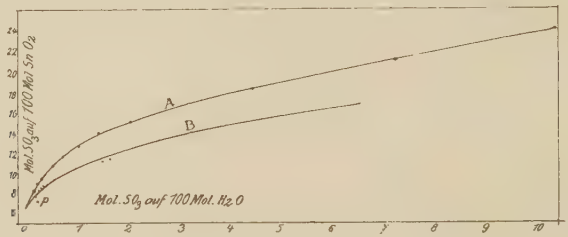


Fig. 3.

Die obere Kurve (A) gehört einer Metazinnsäure, die frisch bereitet war und gebraucht wurde, als sie eben zu einem beim Anfühlen trockenen Pulver geworden war (Wassergehalt 2,3 Mol.); die untere Kurve (B) einer Metazinnsäure, die bei einer schwachen Erwärmung getrocknet und dann wieder einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt worden war (Wassergehalt 1,95 Mol.). Dadurch war ihr Absorptionsvermögen etwas verringert. Eine bei 100° getrocknete Metazinnsäure hätte wieder mehr von ihrem Absorptionsvermögen eingebüßt.

Auch beim roten Hydrogel von MnO_2 wurde gegenüber Lösungen von Kaliumsulfat dasselbe Gesetz bestätigt gefunden. Siebzehn Versuche wurden mit verschiedenen Mengen des Hydrogels, verschiedenen Mengen Flüssigkeit und verschiedener Stärke derselben ausgeführt. Nachdem alle Bestimmungen der absorbierten Menge Salz und der Endstärke der Lösung auf 100 Teile Hydrogel von MnO_2 umgerechnet waren, ergab sich:

Absorbiert Mol. K_2SO_4	Endstärke der Lösung 100 ccm enthalten Mol. K_2SO_4	Absorbiert Mol. K_2SO_4	Endstärke der Lösung 100 ccm enthalten Mol. K_2SO_4
2,09	2,6	6,40	$12,4^4$
3,02	$3,1^6$	7,07	$17,1^5$
3,40	$3,4^9$	7,66	$20,6^0$
3,21*	$3,8^9$	7,80	$21,8^3$
4,19	$5,2^6$	7,81	$22,7^6$
4,74	$7,9^6$	9,65	$44,5^5$
4,81	$8,4^4$	9,35*	$46,5^0$
5,13	$8,8^7$	10,47	57,9
5,15	$8,8^3$		

Wie hieraus deutlich erhellt, entspricht immer einer größeren Endstärke eine größere Menge absorbierten Kaliumsulfats. Nur in zwei Versuchen* ist die absorbierte Substanz etwas zu niedrig; diese beiden Versuche sind aber mit größeren Mengen Lösung angestellt, und ist also wahrscheinlich der Gleichgewichtszustand noch nicht ganz erhalten worden.

Beim letzten Versuch war eine große Menge gesättigter Lösung genommen. Die Menge absorbierter Substanz nähert sich also dem Grenzwerte.

Es drängt sich nun die Frage auf, ob sich jetzt schon ein mathematischer Ausdruck für den Gang des Prozesses bei der Bildung einer Absorptionsverbindung aufstellen lasse.

Die Wirkung ist ein Streit zwischen einer Flüssigkeit mit ihrem Auflösungsvermögen, und einem Kolloid mit seinem Absorptionsvermögen, gegenüber einer dritten Substanz im kristalloiden Zustande. Bei der Substitution sind zwei Substanzen im Spiele. Bei der Zersetzung eines Salzes kommt noch der Affinitätsfaktor zwischen Basis und Säure dazu.

Der Fall ist in gewisser Hinsicht vergleichbar mit dem Streite zweier Flüssigkeiten um eine lösliche Substanz; das Verhältnis zwischen den zwei Konzentrationen im Gleichgewichtszustande, der Teilungskoeffizient, ist auch abhängig von der Konzentration selber (und also nicht konstant), sowie von der Temperatur.[1]) Insofern man die Dichte eines Gases als Konzentration betrachten kann, ist auch der Gleichgewichtsstreit zwischen einem Gase und einer das Gas lösenden Flüssigkeit mit unserem Falle analog.

Betrachtet man nun die Absorptionserscheinung von einem kinetischen Gesichtspunkte, dann muß man sagen: sobald der Gleichgewichtszustand erreicht ist, wird in der Zeiteinheit ebensoviel Salz (Säure, Base usw.) aus der Lösung zu dem Kolloid übergehen, als umgekehrt von dem Kolloid in die Lösung übertreten. Wenn nun das Absorptionsvermögen sowohl wie das Lösungsvermögen konstante Größen wären, dann würde die Gleichgewichtsgleichung bei einer bestimmten Temperatur:

$$K'\text{Konz.}_{\text{Kolloid}} = K''\text{Konz.}_{\text{Lösung}}$$

oder:

$$\frac{\text{Konz.}_{\text{Kolloid}}}{\text{Konz.}_{\text{Lösung}}} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

[1]) Z. B. Bernsteinsäure mit Wasser und Äther.

Siehe Berthelot und Jungfleisch, Ann. Chim. Phys. (4) **26**, 396 und Hertwig: De verdeelingscoefficient van Berthelot. Inaugural-Dissertation — Groningen 1878.

sein, weil man dann die Menge Salz, die in der Zeiteinheit aus der Lösung in das Kolloid übergeht, der Konzentration der Lösung proportional setzen darf, und ebenso die Menge Salz, die aus dem Kolloid in die Lösung übergeht, der Konzentration des Kolloids proportional. Das Verhältnis zwischen beiden Konzentrationen wäre also bei sehr verschiedener Endkonzentration dasselbe. Die Kurve, für die zusammengehörigen Endkonzentrationen (des Kolloids und der Lösung) konstruiert, würde eine gerade Linie sein.

Daß solches bei verdünnten Lösungen und, falls das Absorptionsvermögen des Kolloids schwach ist, wie z. B. bei der Kieselsäure und bei der Ackererde mit Salzlösungen, annähernd der Fall ist, wird durch die Versuche bewiesen.

Der Koeffizient K variiert nur wenig mit der Veränderung in den zusammengehörigen Konzentrationen. Die Endkonzentration des Kolloids wächst oder nimmt ab annähernd proportional mit der Endkonzentration der Lösung.

Die Versuche beweisen alle, daß diese Proportionalität bei steigender Konzentration nicht bestehen bleibt. Die beobachteten Erscheinungen weisen darauf, daß die absorbierte Substanz, je nachdem sie zu einem höheren Betrage im Kolloid aufgenommen ist, dadurch mit abnehmendem Vermögen festgehalten wird. Der Koeffizient K variiert, die beiden Glieder der Gleichung (1) werden komplizierte Funktionen von Konzentration Kolloid und Konzentration Lösung.[1])

[1]) Wenn man die Gleichung $\frac{F'(c')}{F''(c'')} = \text{Konst.}$ schreibt, so liegt darin die Hypothese, daß nur eine Konzentration in jeder Funktion als eine veränderliche vorkommt, was noch nicht bewiesen ist. Ich erinnere daran, daß im Jahre 1859 Boedecker eine Gleichung für die Absorption der Ackererde gegeben hat $(a = a'\sqrt{n})$, welche sich schreiben läßt $\frac{\left(\text{Konz.}_{\text{Kolloid}}\right)^2}{\text{Konz.}_{\text{Lösung}}} = \text{Konst.}$, und wobei irrtümlich nicht die Endkonzentration der Lösung, sondern die Anfangskonzentration in Rechnung gebracht ist (J. f. Landwirtsch. 7, 48). Rautenberg hat nach dieser Formel den Einfluß der Konzentration auf die Absorption bei seinen Versuchen berechnet und in einigen Fällen eine leidliche Übereinstimmung der bezeichneten Zahlen mit den gefundenen bekommen (J. f. Landwirtsch. 10, 442 [1882]).

Meine Versuche mit Metazinnsäure und Schwefelsäure stimmen für beide Serien ziemlich auf die Gleichung $\frac{\left(\text{Konz.}_{\text{Kolloid}}\right)^5}{\text{Konz.}_{\text{Lösung}}} = \text{Konst.}$ Ich brauche nicht besonders hervorzuheben, daß dergleichen Formeln und Berechnungen keinen Wert haben.

Wenn also die Konzentration des Kolloids verdoppelt wird, so wird die Menge Salz, die in der Zeiteinheit aus dem Kolloid tritt, mehr als verdoppelt. Bleibt die Menge Salz, die aus dem Wasser in das Kolloid übergeht, der Konzentration der Lösung proportional oder ändert sich diese Relation einerseits, weil das Wasser die größte Menge Salz schwächer bindet, andererseits weil das Kolloid das Salz schwächer anzieht, indem dessen Konzentration größer ist — dann kommt man zu einer Kurve, wie ich solche aus den Beobachtungen mit Metazinnsäure und Schwefelsäure abgeleitet habe.

Da K′ und K″ auch von der Temperatur abhängig ist, würde die Gleichung immer nur für eine Temperatur gültig sein. Man muß für jede Temperatur eine besondere Kurve konstruieren können.

Wenn das Kolloid sich molekular geändert hat, so ist auch sein Absorptionsvermögen geändert, und die Beobachtungen geben dann eine andere Kurve, wie ich das für Metazinnsäure bewiesen habe (siehe Fig. 3).

Wenn nun die Absorption unter chemischer Substitution stattfindet, z. B. wenn ein Kolloid oder wenn die kolloiden Silikate in der Ackererde aus einer Chlorkaliumlösung Kali absorbieren in Austausch mit Kalk, dann gilt dasselbe Gesetz, daß bei verschiedenen Versuchen immer ein Verhältnis besteht zwischen der Endkonzentration des Kolloids an Kali und der Endkonzentration der Lösung, wie auch der Anfangszustand war, und daß also ceteris paribus die Absorption nur von der Endkonzentration der Lösung abhängt. Das erhellt aus den vielen Versuchen von Peters (mit verschiedenen Mengen Erde, verschiedenen Mengen Flüssigkeit von verschiedener Konzentration), von Rautenberg u. a. Die Zunahme der Konzentration des Kolloids wächst in viel geringerem Grade als die Zunahme der Konzentration der Lösung, weshalb die Absorption sich dann auch bald einem Grenzwert nähert.

Da die Basen absorptiv gebunden sind, so muß diese Absorptionserscheinung denselben Gesetzen folgen, wie z. B. die Absorption von Schwefelsäure durch Zinnsäure, oder von Kali durch den roten Kolloid von MnO_2. Da jedoch hier zwei oder mehr Basen im Kolloid sich mit zwei oder mehr Salzen in der Lösung ins Gleichgewicht stellen, so ist das Gleichgewicht ein komplizierteres.[1]) Das Verhält-

[1]) R. Sachsse (in seinem Lehrbuch der Agrik.-Chemie, Leipzig 1888, S. 150 bis 154) hat versucht eine Vorstellung zu geben von dem Einfluß der Menge Erde, der Menge und der Konzentration der Salzlösung auf die Absorption der Ackererde, wozu er die Versuche von Peters mit Chlorkaliumlösung

nis zwischen den beiden Endkonzentrationen muß auch abhängig sein von dem Verhältnis zwischen den Absorptionsfaktoren für die beiden Basen, sowie zwischen den Affinitätsfaktoren der Säure und der beiden Basen, und endlich zwischen den Lösungsfaktoren der beiden Salze.

Wenn eine kristallinische chemische Verbindung (z. B. ein zeolithisches Kalksilikat) mit einer Salzlösung (z. B. einer Chlorkalium-

---

einer näheren Betrachtung unterzieht. Am Schluß dieser Betrachtung macht er eine Berechnung, die der von ihm gegebenen Vorstellung widerspricht (S. 153 und 154). Als er die Versuche so geordnet hat, daß die Menge Erde variabel (100 g — 50 g — 25 g) ist und die Menge (250 ccm) und die Konzentration der Lösung konstant, berechnet er — für drei Serien Versuche mit verschiedener Konzentration — die absorbierten Mengen Kali auf eine Weise, die darauf hinauskommt, daß das Verhältnis

$$\frac{\text{Konz.}_{\text{Kolloid}}}{\text{Konz.}_{\text{Lösung}}} = \text{Konstante}$$

ist und vergleicht dann die bezeichneten Werte mit den gefundenen. In den beiden ersten Reihen glaubt er „eine recht nahe Übereinstimmung zwischen berechnet und gefunden zu erblicken". Diese Berechnung ist unrichtig und steht mit der von ihm gegebenen Vorstellung in Widerspruch. Das Verhältnis der Endkonzentrationen ist nicht konstant. Für jede Serie leitet Sachsse dieses Verhältnis aus dem Versuch mit der größten Menge Erde (100 g) ab; nun ist es klar, daß eine kleinere Menge Erde (50 und 25 g) mehr absorbieren muß als diesem Verhältnis entspricht, weil in diesem Fall die Endkonzentration der Lösung größer bleiben kann. Die absorbierten Mengen weichen dann auch in einem Sinne ab, welcher der oben von mir gegebenen Theorie entspricht. Für die erste Serie, wobei die Konzentration der Lösung eine schwache ist, muß das Verhältnis annähernd konstant sein; die Berechnung stimmt mit dem Versuch innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. In der zweiten Serie mit doppelter Anfangskonzentration der Lösung beträgt die Absorption mehr als berechnet; in der dritten Serie mit vierfacher Anfangskonzentration der Lösung ist die Differenz auch wieder größer in demselben Sinne:

		Absorbierte Mengen		
		berechnet	gefunden	Differenz
1. Serie	50 g	90,2 mg	87,4 mg	-2^8 mg
	25 „	3,2 „	50,9 „	− 2 „
2. Serie	50 g	119,7 mg	125,8 mg	$+6^1$ mg
	25 „	66,6 „	73,4 „	$+6^8$ „
3. Serie	50 g	180,0 mg	198,7 mg	$+18^7$ mg
	25 „	90,7 „	120,2 „	$+29^5$ „

$k' p' q' = k'' p'' q''$

lösung) behandelt wird, und eine partielle Substitution von Ca durch K_2 stattfindet, dann ist keine Rede von einer Absorptionsverbindung, sondern von einer chemischen Bindung. Statt eines Absorptionsfaktors K', der mit der gebundenen Menge variiert, ist hier ein chemischer Affinitätsfaktor, der konstant ist, im Spiele. Die Summe der gebundenen Atome Ca und K ist eine konstante. Der Mechanismus der Wirkung ist also ein anderer als bei den Absorptionserscheinungen. Wenn auch ein Verhältnis bestehen muß zwischen der substituierten Menge Basis und der Konzentration der Lösung im Gleichgewichtszustande, so muß dieses Verhältnis doch eine andere Funktion der Konzentration sein als bei den Absorptionserscheinungen.

Um einen theoretischen Ausdruck für die Relation zwischen der $Konz._{Kolloid}$ und $Konz._{Lösung}$ zu erhalten, die bei einer gewissen Temperatur allgemein gültig wäre (also die Art der Funktionen), könnte man sich veranlaßt sehen, die oben gegebene kinetische Auffassung weiter auszuarbeiten. Man bedenke jedoch, daß schon für das Gleichgewicht in Lösungen die durch C. M. Guldberg und Waage auf kinetische Betrachtungen gestützte Gleichung

$$k' p' q' = k'' p'' q''$$

unzureichend ist, so daß dieser Weg verlassen werden mußte. Man ist genötigt worden, Ausdrücke aus der mechanischen Wärmetheorie abzuleiten (J. H. van 't Hoff[1]), welche noch nicht durch die kinetische Theorie erklärt werden können. Die kinetische Theorie wird also bei den Absorptionserscheinungen noch weniger Hilfe leisten.

Aus der mechanischen Wärmetheorie wird es vorläufig auch nicht möglich sein, das gewünschte Verhältnis abzuleiten. Denn mittelst dieser Theorie tut man nie etwas anderes, als den Zusammenhang nachweisen zwischen Größen, die bei zwei Erscheinungen im Spiele sind. Wenn z. B. eine feste Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln verteilt wird, so bringt die mechanische Wärmetheorie den Teilungskoeffizient in Zusammenhang mit dem Einflusse, den die gelöste Substanz auf die Dampfspannung von jeder der beiden Flüssigkeiten ausübt. Den Absorptionserscheinungen können wir aber keine zweite Erscheinung zur Seite stellen, wobei auch ein Kolloid vorkommt, das eine gewisse Menge Salz absorbiert hält.

Zurzeit müssen wir uns, wie ich meine, mit der Beobachtung der

[1]) J. H. van 't Hoff. L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué. — Archives Néerlandaises des Sciences exactes et natur. **20**, 239—302 (1885).

Absorptionserscheinungen zufriedenstellen, und es ist angezeigt, mit möglichst vielen und verschiedenen Kolloiden bei verschiedenen Temperaturen zu experimentieren.

II. Anwendung der vorigen Sätze auf die Absorptionserscheinungen in der Ackererde.

Es erscheint mir unentbehrlich, um zu einer Anwendung in bezug auf die Ackererde gelangen zu können, die verschiedenen Bestandteile derselben vorher soviel möglich zu unterscheiden, insofern sie von kolloider oder von kristalloider Natur sind, und zu versuchen, ihre Wirkung voneinander getrennt zu betrachten.

1. Bestandteile der Ackererde.

A. Die nicht kolloiden Bestandteile der Ackererde.

a) Dazu rechne ich: den Quarz, die kristallinischen Fragmente von Silikaten (Feldspat, Mica, Augit usw., einzelne Partikeln von seltenen Mineralen, Topas, Titanit, Magneteisen, kristallinische zeolithische Silikate).

b) Einfache Salze, wie Kalziumkarbonat, Phosphate, Chlorüre und Sulfate. Von den drei letzten kommen meistens nur geringe Mengen vor. Der Gehalt an Kalziumkarbonat variiert bedeutend. In vielen Böden fehlt er.

c) Daß das sogenannte kristallinische Aluminium-Kaliumsilikat, das in vielen Tonen vorkommt, und von Ch. Schlösing am ersten beobachtet und beschrieben ist[1]), zu dieser Abteilung zu bringen ist, halte ich für sehr wahrscheinlich; ich darf es aber nicht sicher behaupten. Es zeigt nach dem Eintrocknen nur die gewöhnliche Kohäsion eines Pulvers, nicht die eigentümliche Bildung harter Stücke der kolloiden Tonteilchen.

B. Die kolloiden Bestandteile der Ackererde.

a) Die Gewebereste der Pflanzen, die tierischen Reste. Diese lasse ich außer Betracht, insofern sie noch nicht in humusartige Substanz übergegangen sind.

b) Die Humussubstanzen.

[1]) Compt. rend. 78, 1438 und 79, 376 und 473. Er fand darin 2 bis 4% K_2O und eine Spur MgO. Ich habe diese „paillettes crystallines“ — die „reflets de la lumière“ zeigen, und in Wasser sich schneller senken als die amorphen Tonteilchen, und ein „depôt très miroitant“ bilden, — immer in den neuen Schlammschichten in der Zuiderzee beobachtet.

c) Das kolloide Eisenoxyd (oder Oxyduloxyd).

d) Die kolloide Kieselsäure.

e) Die amorphen zeolithischen Silikate, welche durch Verwitterung entstanden sind.

Die Zusammensetzungen der letzteren sowohl wie die der Humussubstanzen bedürfen jedoch zuvor einer genaueren Betrachtung.

2. Die Zusammensetzung der amorphen Verwitterungs-Silikate in der Ackererde.

Diese Silikate, deren Anwesenheit die Ackererde zum Tonboden machte, sind kolloider Natur, gelatinös. Sie bleiben in reinem Wasser eine unbestimmt lange Zeit in Suspension. Sie koagulieren darum durch den Einfluß einer Säure, Basis oder eines Salzes in geringer Menge und senken sich dann schnell. Sie bilden hauptsächlich die Feinerde in dem Tonboden; sie haben die Eigenschaft der Kolloide oder Hydrogele und trocknen zu harten kompakten Stücken ein.

Ihre Zusammensetzung ist sehr ungenügend bekannt, ebendarum weil sie Kolloide sind. Sie bilden einen Komplex, der schwer zu entziffern ist. Teilweise werden sie durch Salzsäure zersetzt, und zwar um so mehr, je stärker die Säure ist und Wärme angewandt wird. Starke Schwefelsäure zersetzt sie wohl vollständig. Salzsäure bringt Al_2O_3, Fe_2O_3 (FeO) in Lösung, neben CaO, MgO, K_2O und wenig Na_2O, und scheidet Kieselsäure ab. Ist die Salzsäure verdünnt, so kommt eine gewisse Menge Kieselsäure in Lösung, ist sie stark und heiß, so scheidet sich die freigemachte Kieselsäure fast ganz unlöslich aus. Wird die Behandlung mit Salzsäure (stark und bei Siedehitze) fortgesetzt, dann wird mehr Tonerde gelöst, sowie auch etwas Kali, aber wenig Eisen. Der Kalk und das Eisenoxyd werden schon durch verdünntere Säure fast ganz gelöst. Nach der Extraktion mit starker und heißer Salzsäure wird durch Schwefelsäure noch Al_2O_3 und etwas K_2O gelöst mit Spuren CaO, MgO, Na_2O.[1])

Man irrt sicher, wenn man glaubt, auf diese Weise eine Trennung des Gemisches oder Komplexes in bestimmte chemische Verbindungen erreichen zu können. Das kolloide Silikat besteht wohl nicht aus einem trennbaren Gemisch von chemischen Individuen. (Siehe darüber später bei den Humussubstanzen.)

[1]) Siehe meine Analysen von alluvialem Ton aus dem Y und der Zuiderzee. (Bydragen tot de kennis von den alluvialen bodem in Nederland in Verhandelingen der Kon. Akademie van Wetensch. te Amsterdam 1886. Seite 23 bis 33.)

Es ist möglich, daß die Salzsäure erst Basen, wie CaO, MgO, Na_2O, K_2O, welche im Kolloid absorbiert sind, diesem entzieht. Das Kolloid kann ein kolloider Komplex sein von verschiedenen kolloiden Verbindungen von Aluminiumoxyd und Eisenoxyd mit Kieselsäure, die alkalische und erdalkalische Basen absorbiert enthalten, welche um so schwerer in Lösung zu bringen sind, je mehr davon schon gelöst ist. Welche chemische Verbindungen von SiO_2 mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 und auch mit alkalischen Basen schließlich anzunehmen sind, in Unterscheidung desjenigen Teiles, der nur als Absorptionsverbindung im ganzen Komplex vorkommt, mit anderen Worten: welche chemische Verbindungen als Individuen im Komplex stecken, ist nicht auszumachen. Wenn Lösungen von Kieselsäure, Alkalien, Aluminiumchlorur, Chlorkalzium (oder Chlormagnesium) zusammengebracht werden, erhält man solche kolloide Komplexe, die SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, K_2O enthalten und Eigenschaften besitzen, die denen des kolloiden Silikats aus dem Tone ähnlich sind, wie die Versuche von Mulder, Rautenberg und namentlich von Lemberg beweisen.[1])

Die kolloiden Silikate in den Tonen können gewiß von verschiedener Zusammensetzung sein. Ch. Schlösing bemerkt, daß gewisse Arten von Kaolin, wenn sie geschlemmt werden, beim Senken nur eine Schicht zeigen, und daß die Tone dagegen immer sich in mehreren Schichten trennen.[2])

Die oben voneinander unterschiedenen Bestandteile der Ackererde sind in natürlichem Zustande nicht lose nebeneinander; sie bilden kein reines Gemisch.

Die kolloiden Teile haben einen gewissen Zusammenhang. Die kolloiden Silikatteilchen und die kolloiden Humussubstanzen sind miteinander zusammengebacken, und außerdem haften sie noch an den Quarzkörnern, den kristallinischen Tonteilchen, und an den Fragmenten der kristallinischen Silikate. Es ist bekannt, daß andererseits die Humussubstanzen das Zusammenkleben der kolloiden Silikat-

[1]) Absorptionsversuche mit einem künstlich dargestellten Aluminiumkaliumsilikat und Chlornatriumlösung, und Rückbildung mittelst Chlorkaliumlösung. Zeitschrift der Geol. Gesellschaft 28, S. 574.

[2]) H. le Chatelier hat Differenzen in den amorphen Tonsilikaten konstatiert durch Beobachtung der Temperatur, wobei sie ihr (über 100° gebundenes) Hydratwasser verlieren, z. B. bei 150°, 250°, 400° bis 1000°, und wobei sie sich unter Abgabe von Wasser modifizieren. Er unterscheidet dadurch die Kaoline von den Halloysiten, welche dieselbe Menge Al_2O_3 und SiO_2 besitzen, aber ungleiche Mengen Hydratwasser; die Pyrophyllite, Montmorillonite usw. (Compt. rend. 104, 1517 (1887).

teilchen verhindern. Humussubstanz und Ton bilden miteinander keine so harte Masse als Ton allein, indem der Humus die Tonteilchen umgibt und das starke Zusammenzementieren beeinträchtigt.[1]) Andererseits zementieren Humussubstanzen und Ton die Quarzkörner.[2]) Auch Eisenoxyd, Eisenhumat, Kalziumkarbonat usw. zementieren die Teilchen einer Ackererde.

Die Körnerstruktur eines Tonbodens wird hauptsächlich durch die löslichen Salze, besonders das saure Kalziumkarbonat, hervorgebracht. Die durch die Kolloide absorbierten Basen und Salze müssen dabei ihre Bedeutung haben.

Werden die löslichen Salze fortgeschafft, so nimmt der Ton eine andere Struktur an; er wird zu einem Schlamm.

Es kostet viel Mühe, alle Teile eines tonigen Ackerbodens voneinander zu trennen. Durch Salzsäure wird das zementierende Eisenoxyd, durch Kali ein Teil der zementierenden Humussubstanz gelöst. Dann muß noch lange mit Wasser gekocht und alles aufgerieben werden, ehe die Einzelteile alle voneinander losgemacht sind und durch Schlämmen nach ihrem spezifischen Gewicht und ihrer Größe geschieden werden können.

3. Die Humussubstanzen.

Die Humussubstanzen, sowohl die aus Pflanzenüberresten in der Natur gebildeten, als auch solche, die durch Einwirkung von Säuren oder Basen auf Kohlehydrate dargestellt sind, besitzen keine einfache Zusammensetzung. Alle Anstrengungen, welche man gemacht hat, um sie durch Lösungsmittel, Wasser, Alkohol, Säuren, Alkalien — durch Abscheiden aus ihren Lösungen mittelst einer Säure oder mittelst Metallsalze (als Kupferverbindung, Bleiverbindung usw.) — in chemische Individuen zu trennen, sind resultatlos geblieben. Geinsäure, Krensäure, Apokrensäure, Ulmussäure, Humussäure, Ulmin und Humin sind keine einheitlichen Substanzen und die dafür gegebenen Formeln haben keinen Wert. Dieselben sind amorph und kolloider Natur, aus kolloiden Substanzen durch chemische Umsetzungen, Spaltungen, Wasserabspaltungen und Oxydationen entstanden und haben außerdem molekulare Modifikationen erlitten. Da alle diese Ände-

[1]) Le terreau ameublit les terres fortes en accumulant dans l'argile des matières colloidales, qui diminuent sa qualité de ciment (Schlösing).

[2]) 1 Proz. Humus und wenige Proz. Ton können Sand genügend zementieren, so daß das trockene Pulver beim Durchfeuchten wieder die für eine Ackererde nötige Kohäsion bekommt (Schlösing).

rungen in verschiedenem Maße, je nach den zeitlichen Umständen von Feuchtigkeit, Luftzutritt, Temperatur, Licht und wahrscheinlich auch von gewissen Fermenten, abhängig sind, so trifft man die Humussubstanzen in der Natur in allen Stadien an. Die braunen (ulminartigen) scheinen mehr Oxydation erlitten zu haben als die schwarzen (huminartigen), so besonders die in Wasser löslich gewordene sogenannte Apokrensäure; wenigstens können die braunen Substanzen aus den schwarzen allmählich erhalten werden, wenn sie in der Erde im feuchten Zustande dem Zutritt der Luft ausgesetzt werden (Mulder). Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff kann die braune Apokrensäure in eine farblose Krensäure umgesetzt werden.

Modifikationen von Humussubstanzen, die (wenigstens nach den bisher gemachten Analysen) dieselbe empirische Zusammensetzung behalten, sind oft beschrieben worden. J. Berzelius sprach schon von einer löslichen und unlöslichen Apokrensäure[1]), Mulder meinte, daß den aus Humin und Ulmin durch lange Behandlung mit Kalilösung entstandenen Humussäure und Ulmussäure dieselben empirischen Formeln zukommen wie dem Humin und Ulmin.

Nicht allein daß die Humussubstanzen in der Natur ein amorpher Komplex von Zersetzungsprodukten der Kohlehydrate, Eiweißsubstanze usw. sind, sie enthalten dabei auch immer Ammoniak und mineralische Bestandteile mehr oder weniger stark gebunden.

Der natürliche Humus ist stickstoffhaltig (3 bis 4%), und ein Teil davon kann als Ammoniak durch Kali ausgetrieben werden, durch Behandlung mit stärkerer Kalilösung wird unzweifelhaft Ammoniak neu gebildet.[2]) Wenn aus Humus durch Wasser ein löslicher Teil angezogen wird, so findet man diese gelöste Substanz immer ammonhaltig, und auch wenn sie wieder aus der Lösung durch irgendein Mittel (worüber unten) abgeschieden ist, hält sie noch Ammoniak zurück.

Der Humus enthält Mineralbestandteile gebunden. Wenn das Moor analysiert wird, ergibt es sich schon, daß die alkalischen Basen

[1]) Mulder sagt: Die braune Apokrensäure existiert in zwei Formen, eine in Wasser leicht lösliche und schwer lösliche. De Scheik. d. bouwb. aarde. I. S. 462.

[2]) Als sogenannte Humussäure aus Ackererde, Moor, vermodertem Holz, mit Kalilösung eingedampft, der Rückstand wieder gelöst und mit einer Säure koaguliert und dann getrocknet und analysiert wurde, erhielt Mulder noch 1,8% Stickstoff. Mit stärkerer Kalilösung entwickelte diese letzte Substanz wieder Ammoniak, welche also aus den Amidverbindungen in der Humussubstanz neu gebildet war.

für den größten Teil notwendig an Humussubstanzen gebunden sein müssen, denn es fehlen minerale Säuren; die Kohlensäure der Karbonate muß also durch die sogenannten Humussäuren ausgetrieben sein. Ich gebe das folgende Beispiel der von mir analysierten Aschen zweier Muster reinen Niederungsmoore, die ich selbst aus den Mooren bei Gouda (Süd-Holland) gesammelt habe: Dieses Moor ist verhältnismäßig sehr arm an eingemischtem Ton oder Sand, insbesondere von dem Fundort II, die Basen können also nur in geringer Menge aus Silikaten stammen:

	I. Auf 1,3 m Tiefe unter der Oberfläche	II. Auf 2,7 m Tiefe unter der Oberfläche
Aschengehalt	13,0 %	9,3 %
Kieselsäure, Silikate und Eisenoxyd	6,5[3] %	4,6[6] %
Lösliche Salze und alkalische Basen	6,4[1] %	4,6[4] %

Äquivalent-Berechnung.

	%	Äq.	%	Äq.
SO_3	1,28	4,2[0 1])	0,54 [1])	1,3[5]
Cl	0,11[5]	0,3[2]	0,06	0,1[7]
P_2O_5	0,0	0,2[1 1])	0,05 [1])	0,2[1 1])
	Summa 4,7[3] Äq. Säuren		Summa 1,7[3] Äq. Säuren	

	%	Äq.	%	Äq.
CaO	4,35	15,5	3,50	12,5
MgO	0,41	2,0[5]	0,31	1,5[5]
K_2O	0,07	0,1[5]	0,06	0,1[3]
Na_2O	0,19	0,6[1]	0,12	0,4[3]
	Summa 18,3[1] Äq. Basen		Summa 14,6 Äq. Basen	
Also mehr an Basen	13,5[8] Äq. = 3/4 der alkal. Basen		12,9 Äq. = 9/10 der alkal. Basen	

Als Jongbloed auf Mulders Anregung Gartenerde drei Jahre lang der feuchten Luft im Freien ausgesetzt hatte, so daß alle organische Substanz vollständig humifiziert war, enthielt sie nach Behandlung mit Kali und Auswaschen noch 0,81 % N.

Daß jedoch eine Humussubstanz auch frei von Abkömmlingen der Eiweißstoffe zu erhalten ist, bewies Mulder dadurch, daß er in einem braunen Hochmoor-Torf aus Friesland mit Sodalösung eine Humussäure auszog, die nur eine Spur Stickstoff enthielt.

[1]) Die Phosphorsäure ist mit in Rechnung gezogen, obgleich sie im Moor wohl an Eisenoxyd gebunden vorkommt.

Diese Schwefelsäure war als Sulfat anwesend. Eine kleine Menge Pyrit und der freie Schwefel sind besonders bestimmt worden:

	I.	II.
Pyrit	0,09 %	Spur
Schwefel	1,3 %	1,0 %

Dreiviertel oder mehr der alkalischen Basen sind also an Humus gebunden.

Löslichkeit der Humussubstanzen. Je nach dem Verlauf des Humifizierungsprozesses wird mehr oder weniger in Wasser (oder in Alkohol) lösliche Humussubstanz gebildet. Der schwarze Humus enthält davon wenig, der braune etwas mehr; vermodertes Holz verhältnismäßig am meisten (sogenannte Apokrensäure). Durch Behandlung mit verdünnten Säuren, Alkalien oder Alkalikarbonaten wird weiter eine neue und größere Portion Humus gelöst. Wird die alkalische Lösung mit einer Säure gefällt, dann ist dieser Niederschlag nach dem Auswaschen der Säure (so viel als möglich) teilweise in Wasser löslich, teilweise unlöslich (sogenannte Humus- und Ulmussäure).

Wenn man die gemachten Beobachtungen zusammenstellt, so ergibt sich freilich, daß Humussubstanzen existieren, die an und für sich in Wasser löslich sind, ja daß einzelne durch kolloide Membranen bei der Dialyse hindurchgehen[1]), aber meistens ist die Löslichkeit eine kolloide; das heißt, wenn sie sich lösen, bilden sie eine opalisierende Flüssigkeit; oft hängt die Löslichkeit auch von kleinen Mengen Alkali oder Ammoniak ab; oft können sie durch Einfluß einer kleinen Menge Säure oder Salz abgeschieden oder durch Trocknen sowie auf andere Weise in eine unlösliche Modifikation umgeändert werden, wie das bei kolloiden Substanzen im allgemeinen vorkommt, z. B. bei Kieselsäure Darum eben ist es eine vergebliche Mühe gewesen, auf diese Weise die Humuskomplexe in bestimmte Körper von bestimmter Zusammensetzung trennen zu wollen. In dieser Hinsicht sind sie den Eiweißsubstanzen analog, die auch kolloider Natur sind. Die Unterscheidung und Trennung von Albumin, Paraalbumin, Metaalbumin, Kasein, Laktoprotein, Paraglobulin usw. steht auf keinem sicheren Boden; sehr kleine Mengen Alkali, Säure oder Salze, die schwer fortzuwaschen sind, haben großen Einfluß auf Koagulierbarkeit durch Erwärmung, Löslichkeit usw. Die Modifikationen, die durch Einwirkung der Wärme oder durch Reagentien hervorgebracht werden, sind das eine Mal umkehrbar, das andere Mal nicht. Alle Unterscheidungsmerkmale sind hinfällig[2]) zur Konstatierung chemischer Individuen.

Viele gelöste Humussubstanzen (sogenannte Apokrensäure, Humussäure, Ulmussäure) zeigen die Eigenschaften der Hydrogele.

---

[1]) A. Petermann, Zentralblatt f. Agrikulturch. 1883, S. 361.

[2]) Je nachdem man bei einer Eiweißsubstanz in dem Serum, in der Milch, Pflanzensaft usw., die Aufeinanderfolge der Behandlung durch Wärme,

So erhielt ich aus den Wurzelstöcken und den Haaren einer aus Niederländisch-Ostindien eingeführten Farnsorte (Penghwar Djambi oder Cibotium Cumingii[1]) durch Ausziehen mit Alkohol oder mit Wasser eine braunrote Lösung einer Humussubstanz, die in wässeriger Lösung größtenteils durch eine kleine Menge Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, nicht aber durch Essigsäure koagulierte; auch durch Salze, wie Kaliumsulfat, Chlorammonium wurde sie gefällt. Der durch Wasser gelöste Stoff, durch Eindampfen der wässerigen Lösung erhalten, war ammoniakhaltig; war dieselbe durch Säuren koaguliert und soviel als möglich ausgewaschen, dann war der Niederschlag noch nicht ammoniakfrei. Die durch Alkohol gelöste Substanz war in trockenem Zustande ein dunkelrotbraunes Pulver von nicht konstanter Zusammensetzung.[2]) Ich werde diese letzte der Kürze halber unten Hs nennen.

Ebenso wie Kieselsäure und Zinnsäure können diese Humusstoffe durch eine kleine Menge Alkali oder Ammoniak wieder in Lösung gebracht werden. Wenn sie durch eine Säure oder ein Salz koaguliert sind, lösen sie sich wieder, sobald die Säure oder das Salz ausgewaschen sind.

Von derselben Art sind ohne Zweifel die in Alkohol löslichen Phlobaphene aus Pinus sylvestris und die Humussubstanzen aus

---

mit verdünnten Säuren, Basen, Salzen wechselt, kann man nach Belieben aus dem verschiedenen Verhalten der Präzipitate oder Filtrate auf neue Substanzen schließen.

Lehrreich in dieser Hinsicht sind die Untersuchungen von E. Duclaux über die Eiweißsubstanzen der Milch, besonders die Beweisführung, daß weder Albumin noch Lactoprotein neben Kasein angenommen werden können, und daß nur eine Eiweißsubstanz in der Milch vorkommt.

Über die Eiweißstoffe im allgemeinen spricht er sich aus wie folgt: „A l'état de solution parfaite les matières albuminoides se confondent; à l'état muqueux ou solide, elles diffèrent lorsque entrent en jeu des questions d'agrégations moléculaires."

Duclaux. Le lait, Etudes chimiques et biologiques, Paris 1887, p. 62—99.

[1]) Diese Haare sind eines der ausgezeichnetsten Mittel zum Blutstillen bei Verwundungen.

[2]) Die Elementaranalyse gab mir keine konstante Zahl. Der Kohlenstoffgehalt (von drei Bereitungen) schwankte zwischen 58,5 und 59,3, der Wasserstoffgehalt zwischen 4,0 und 4,4. (Bei 100° getrocknet.) Aus der Bleiverbindung wieder abgeschieden, ergab sie wieder 58,7—59,9 C und 4,2 bis 4,8% H (von sechs Bereitungen). Ungefähr dieselben Zahlen erhielt G. J. Mulder für Humussäure aus schwarzem Torf. W. Detmer (L. V.-St. 14, 248) bekam dieselben Zahlen für seine Humussäure, die er nach langwieriger und wiederholter Reinigung fast stickstofffrei und aschenfrei gemacht hatte: 59,5 bis 60% C und 4,2 bis 4,9% H.

trockenen Rinden von Platanus acerifolius, China flava, Betula alba.[1])

Dieselben kolloiden Eigenschaften zeigen die Substanzen, welche durch Wasser oder durch verdünnte Alkalien aus vermodertem Holze, aus Gartenerde, Moor usw. ausgezogen werden; nur sind sie dann von schmutziger Farbe. Die durch ein Alkali gelöste und durch eine Säure koagulierte Substanz löst sich nach dem Auswaschen zum Teil wieder auf, und diese Lösung ist eine kolloidartige.

Diese Humussubstanzen bilden Absorptionsverbindungen mit Säuren und Salzen, am leichtesten jedoch mit Basen, weshalb man sie früher Humussäuren genannt hat. Auch bei diesen letzten darf man keine gewöhnlichen chemischen Verbindungen erwarten; die Verbindungen sind wohl auch Absorptionsverbindungen, in variierenden Verhältnissen, von den oben beschriebenen Faktoren abhängig.

Was die unlöslichen Humussubstanzen anbetrifft, so können sie aus Lösungen von Alkalien oder Alkalisalzen mit schwachen Säuren eine gewisse Menge Alkali aufnehmen.[2])

Die gelösten bilden mit den Alkalien lösliche Komplexe. Durch Alkohol können sie abgeschieden werden. So erhielt ich aus der alkoholischen Lösung von der Substanz Hs mit alkoholischer Kalilösung einen schwarzbraunen Niederschlag einer Kaliverbindung von unbestimmter Zusammensetzung, ebenso wie man solche unbestimmte Niederschläge erhalten kann aus einer Lösung von Zinnsäure oder Metazinnsäure durch Kali oder Natron (E. Frémy, Weber, Musculus usw.), und welche erst dann einer chemischen Formel entsprechen, nachdem sie sich in eine kristallinische Substanz umgewandelt haben. Merkwürdig ist es, daß umgekehrt die Löslichkeit der Substanz Hs in Alkohol erhöht wird durch eine Säure. Da G. J. Mulder ähnliches erwähnt[3]) für die Humussäure, die er aus Ackerhumus ausgezogen hatte, darf man wohl annehmen, daß die Komplexe vieler Humusstoffe mit einer Säure in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich sind.

Die löslichen Humussäuren, die im Stadium der sogenannten Krensäure und Apokrensäure sich befinden, können nun auch solche lösliche Molekularkomplexe mit Ammoniak (oder Alkalien) sowie mit verschiedenen unlöslichen Basen, CaO, MgO, FeO, Fe_2O_3, MnO usw.

---

[1]) Stähelin und Hoffstetter, Ann. Ch. u. Ph. LI, S. 67.

[2]) R. Sachsse spricht noch von neutralen Salzen der Humussäuren, z. B. neutralen unlöslichen Kalksalzen im Boden (Lehrbuch der Agrik.-Chemie 1888, S. 120). Wenn solche neutral reagieren, beweist dies nur, daß ihnen der Lackmusfarbstoff die alkalische Base nicht zu entziehen vermag.

[3]) Scheik. der bouwb. aarde I, S. 438.

bilden. Darum kann das braune Moorwasser in der Natur Eisen gelöst enthalten. Ich habe oft beobachtet, daß der salzsaure Auszug eines tonigen Moorbodens (von überschüssiger Salzsäure befreit) mit Ammoniak keinen Niederschlag gab; alles Eisenoxyd und alle Alaunerde wurde durch die große Menge Humussubstanzen (welche durch Salzsäure gelöst worden waren) und das Ammoniak in Lösung gehalten.

In Wasser unlösliche Verbindungen der sogenannten Humussäuren mit alkalischen Erden und Metalloxyden werden erhalten, wenn die wässerige oder die alkalische Lösung einer Humussubstanz mit einer Lösung von den Hydraten der alkalischen Erden oder der Salze von alkalischen Erden und Metalloxyden (Salze von Cu, Pb, Hg_2, Fe, Sn, Ag) versetzt wird. Auch diese Verbindungen sind kolloider Natur, von wechselnder Zusammensetzung. Die Humussubstanz in wässeriger Lösung präzipitiert schon durch eine kleine Menge des Salzes, weil sie dadurch schon koaguliert, und nun vermag sie außerdem von der Basis oder von dem Salze eine gewisse Menge durch Absorption zu binden.

Selbst eine ungelöste Base im Hydrogelzustande vermag Humussäure zu fällen. Hydrogel von Alaunerde präzipitierte die Substanz Hs aus ihrer wässerigen Lösung.[1])

Die Einwirkung von Bleizuckerlösung auf Lösungen von Humussäuren (wässerige oder alkoholische) ist in dieser Hinsicht lehrreich. Essigsäure wird dabei frei. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist oft durch Analysen bestimmt und immer inkonstant befunden. So macht es einen Unterschied, ob die Bleilösung in die Humuslösung gegossen wird oder umgekehrt, weil dabei jeden Augenblick die Lösung einen anderen Gehalt hat an Bleizucker und weil schon wenig Bleizucker eine größere Menge Humus zu koagulieren vermag. Die alkoholische Lösung der Substanz Hs mit alkoholischer Lösung von Bleizucker ergab nur Präzipitate, deren Bleioxydgehalt (in der mit Alkohol abgewaschenen und bei 100° getrockneten Verbindung) differierte zwischen 43 und 52% (43,4—47,0—48,1—49,2 50,7—52%). Auch die daraus durch H_2S abgeschiedene Humussubstanz gab bei der Elementaranalyse inkonstante Zahlen (s. oben). Die Analysen

[1]) Es ist merkwürdig, daß eine Sublimatlösung die Lösung der Humussubstanz Hs nicht fällte. Wie fast immer reagierte das Sublimat auch in diesem Fall abweichend von den anderen schweren Metallsalzen.

Auch J. Berzelius erwähnt solches für Krensäure und Apokrensäure.

der sogenannten Bleihumate, Kupferhumate usw. haben keinen Wert für die Berechnung einer Formel.[1]) Das Molekulargewicht daraus zu berechnen ist ungereimt. Ob eine eigentliche chemische Verbindung zwischen Humussäure und einem Metalloxyd stattfinden kann, und welche, oder ob eine chemische Verbindung in dem kolloiden Komplex verborgen ist, das können wir bis jetzt nicht feststellen.

Es muß ja noch untersucht werden, ob nicht vom ganzen Metallsalze nur ein Teil in die Verbindung eingeht. Es ist dies wahrscheinlich, da dies auch bei den Eiweißsubstanzen stattfindet. Wird ein sogenanntes Alkalihumat mit einem Metallsalze präzipitiert, so geht auch Alkali in die Verbindung über. Als die Bleiverbindung oder die Kupferverbindung von der Substanz Hs mit H_2S zersetzt und die wässerige Lösung derselben eingedampft wurde, enthielt der Rückstand noch Ammoniak. Auch G. J. Mulder hat Ammoniak in den Absorptionsverbindungen gefunden, welche er erhielt durch Fällen von ammoniakalischer Lösung einer Humussubstanz mit Lösungen von alkalischen Erden, von Eisen und von Mangan. Von einer gewöhnlichen chemischen Verbindung kann bei allen diesen Komplexen keine Rede sein.

4. Die Absorptionserscheinungen durch die verschiedenen Bestandteile einer Ackererde hervorgebracht.

a. Die kristallinischen Silikate.

Wenn im Boden kristallinische Silikate vorkommen, können dabei solche sein, die aus Salzlösungen Basen unter Auswechslung absorbieren. Diese Erscheinung gehört ja zu den bekannten metamorphischen Bildungen. Es genügt zu verweisen auf die zahlreichen und

---

[1]) Man findet die meisten erwähnt bei Mulder: Chemie der Ackerkrume (1860, Holländische Ausgabe, I, S. 409—417). Mulder berechnet 4 PbO aus einem Gehalt von 44,7% PbO. Diese Berechnungen und auch die Berechnungen des Wassergehaltes (7 H_2O, 19 H_2O usw.) sind ganz willkürlich.

W. Detmer (1871) berechnet für seine Humussäure (s. S. 112) ein Molekulargewicht aus der Silberverbindung ($C_{60}H_{54}O_{27}$) (was schon willkürlich ist) und meint, daß die Analysen einer Ammoniakverbindung (6 NH_3), einer Kalk-Ammon-Verbindung (3 Ca, 2 NH_3) und einer Eisen-Ammon-Verbindung (1 Fe_2, 2 NH_3) Zahlen geben, die diesem Molekulargewicht entsprechen. Dafür fehlt jedoch jeder Beweis. Wenn man ein so hohes Molekulargewicht annimmt (1206), so kann für eine Menge von weniger als 10% an Basis immer eine darauf stimmende Formel berechnet werden. Dazu kommt noch, daß seine Formeln berechnet sind aus einer unvollständigen Analyse (es wurden nur Stickstoff und der mineralische Bestandteil bestimmt),

wichtigen Untersuchungen von Lemberg[1]), der z. B. Leucit in natronhaltigen Analcim umsetzte durch Behandlung mit Chlornatriumlösung, und nachher diese Reaktion durch Chlorkaliumlösung wieder umkehrte — und der außerdem im Zeolithe die Wassermoleküle durch Kali ersetzte durch eine Behandlung mit Kali oder Kaliumkarbonat. Wir können solche Wirkungen in einem heterogenen System durch die Formel für partielle Reaktionen vorstellen, wobei ein gewisser Gleichgewichtspunkt, abhängig von Konzentration, Temperatur und einem gewissen Affinitätsfaktor (der wieder von der Temperatur abhängig ist) erhalten wird:

$$(SiO_2)^a\ (Al_2O_3)^b\ (Na_2O)^c + 2\,c\ KCl\ aq \rightleftarrows (SiO_2)^a\ (Al_2O_3)^b\ (K_2O)^c + 2\,c\ NaCl\ aq$$

Für die Einwirkung von Natron auf Kryolith[2]):

$$Al_2Fl_6 \cdot 6\,NaFl + 6\,NaOH\ aq \rightleftarrows 12\,NaFl\ aq + \overset{Al_2O_3 \cdot nH_2O}{\underset{Koll.}{}}$$

Diese Reaktionen[3]) lassen sich vervollständigen, wenn man das Auswechslungsprodukt entfernt und die Substanz wiederholt mit neuer Lösung behandelt.

Daß diese Reaktionen von den Absorptionen unterschieden werden müssen[4]), habe ich oben entwickelt. Sie treten bei den Absorptionsversuchen mit Ackererden nicht in den Vordergrund.

b. Kieselsäure im Ackerboden.

Insofern Hydrogel von SiO_2 in der Ackererde vorkommt, kann diese absorbieren KOH, NaOH, NH_3, CaO, MgO aus Lösungen der Hydrate und aus Lösungen von Salzen mit schwachen Säuren. Wenn die Erde trocken geworden ist und dann mit solchen Lösungen versetzt wird, so sättigt sich die Kieselsäure mit Wasser und absorbiert

---

und zwar von einer kleinen Menge Substanz von einer einzelnen Bereitung. Es ist zu verwundern, daß diese und viele dergleichen Resultate kritiklos in die Handbücher übergehen. E. Heiden: Düngerlehre, 2. Aufl., 1879, I, 1., S. 50. — R. Sachsse: Lehrb. Agrik. Ch., S. 130 (1888).

[1]) Zeitschrift der deutschen geol. Gesellschaft, 28 u. 29.

[2]) Christensen 1887. Journ. f. prakt. Chem. 35, 175 (1887).

[3]) Dazu gehören die Beobachtungen von Ullik, von Eichhorn u. a. über die Einwirkung von Alkalisalzlösungen auf Basaltwacke, Schiefer, Zeolithen wie Stillit, Chabasit, Phonolith usw. Landw. Vers.-Stat., 23, S. 345. — Landw. Jahrb. 4.

[4]) O. Kellner findet sich gezwungen, bei diesen Erscheinungen die in Silikaten austauschfähigen Basen als absorptiv gebunden zu betrachten, weil er anders seinen Ansichten über die Absorptionsvorgänge untreu werden müsse. Landw. Vers.-Stat. Bd. 23, 263 (1878).

dabei auch die gelösten Substanzen. Diese Absorption wird aber nicht beobachteet — wie oben erklärt wurde.

Ist die Erde reicher mit Wasser gesättigt, so muß eine geringe Absorption aus der Lösung bemerkbar sein, wenn die Menge freier Kieselsäure bedeutend ist. Das ist aber bei Ackererden wohl selten der Fall. Wird eine tonige Ackererde mit Salzsäure behandelt, dann bleibt aus den zersetzten kolloiden Silikaten viel Kieselsäure-Gel beim Ton zurück, besonders wenn die Salzsäure stark und heiß war. Nach Auswaschung der Salzsäure zeigt die Erde dann ein starkes Absorptionsvermögen für alkalische Basen, welche als Hydrate oder als Salze mit schwachen Säuren in Lösung sind. Ich habe früher diese Absorptionen eingehend untersucht und bewiesen, daß sie der Kieselsäure zuzuschreiben sind. (Landw. V.-St. 23, 265—298 [1878], Versuche XXXVII—L.) Hat diese Kieselsäure Kali, Natron, Kalk usw. aufgenommen, dann kann die Erde, mit anderen Salzlösungen zusammengebracht, wieder von neuem Absorptionen unter Auswechslung hervorbringen (Versuche XXII—XXVIII).

c. Eisenoxyd im Ackerboden.

Das Hydrogel von Fe_2O_3 oder $Fe_2O_3\ (FeO)_x$ muß dieselben Erscheinungen hervorbringen, wie die Kieselsäure; die Absorption von vollständigen Salzen ist jedoch beträchtlicher, als bei der Kieselsäure. Aus Ammonsalzlösungen können Säuren absorbiert werden. Die Menge des freien Eisenoxyds ist jedoch nicht so groß, daß ihre Wirkung bei den Absorptionsversuchen deutlich zum Vorschein kommt.

d. Kolloide Silikate des Ackerbodens.

Diese können unzweifelhaft freie Alkalien, freie alkalische Erden und Ammoniak aus einer Lösung absorbieren.

Weiter geben sie die bekannten Substitutionen, wenn sie mit Lösungen von Salzen in Berührung treten. Über die Faktoren, von welchen die Bildung des Gleichgewichts abhängig ist, habe ich im ersten Abschnitt (siehe § 6) gehandelt.

Zu diesen Faktoren gehört nicht allein die Masse, sondern auch die Zusammensetzung des kolloiden Silikates, wovon das Absorptionsvermögen abhängig ist. Über diese Masse und diese Zusammensetzung wissen wir sehr wenig. Außerdem ist es wahrscheinlich, daß, wenn das kolloide Silikat mit gleichem Absorptionsvermögen in verschiedenen Böden vorkäme, dieses nicht immer in demselben Grade der Sättigung (gegenüber der Lösung eines Salzes von einer gewissen

Konzentration) sich befände, was die Basen anbetrifft, die es schon absorbiert hält.

Kali wird durch die Ackererde am stärksten gebunden und mithin auch am stärksten aus Salzlösungen absorbiert, unter Austausch mit äquivalenten Mengen Kalk, Natron, Magnesia. Wenn ein Boden je mit Lösungen eines Kali-, Magnesia-, Natron- oder Kalk-Salzes von äquivalent gleicher Konzentration behandelt wird, so muß die Endkonzentration der Lösung für das Kalisalz geringer sein, als für das Magnesiasalz, und für das letztere wieder geringer, als für das Natron- und Kalksalz; denn das Kali ist am stärksten im Kolloid gebunden, und die Rückwirkung der gelösten Kalk- und Natronsalze ist die schwächste. Dies läßt sich auch folgendermaßen ausdrücken: Die Rückwirkung eines gelösten Kalksalzes usw. auf das absorbierte Kali ist schwächer, als die Rückwirkung eines gelösten Kalisalzes auf den absorbierten Kalk.

Daher kommt es, daß unter sonst gleichen Bedingungen (von Temperatur, Volum und Konzentration der Lösung) größere Mengen CaO, Na_2O, MgO aus den kolloiden Silikaten der Ackererde mit K_2O in den Salzlösungen auswechseln, als umgekehrt K_2O mit CaO, Na_2O und MgO.

Die Menge Substanz, welche ein gleiches Gewicht der kolloiden Silikate absorbiert, wächst mit zunehmender Stärke und zunehmendem Volum der Lösung, weil die Endlösung stärker bleiben kann, erreicht aber bald eine Grenze. Stellt man die Resultate der Versuche, nämlich die Endkonzentrationen des Kolloids und der Lösung graphisch zusammen, so muß die Kurve asymptotisch mit der Achse der Lösungsstärke verlaufen.

Daß diese Kurve im Anfang eine geringe Krümmung hat und fast gerade steigt, läßt sich erwarten. Für verdünnte Lösungen ist die gebundene Menge annähernd proportional der Lösungsstärke; die Erscheinung der Absorption ist fast noch eine additive. Sobald jedoch die Lösungen stärker werden, wird abnehmend mehr ausgewechselt, und die Endstärken müssen viel mehr zunehmen, als die ausgewechselten Mengen Base. Die Kurve krümmt sich also. Theoretisch ist die Grenze der Absorption nie zu erreichen. Irrtümlich wird oft von der absoluten Sättigung der Ackererde mit einer absorbierbaren Base gesprochen. Diese Sättigung ist nur relativ; sie gilt nur gegenüber einer Lösung. Praktisch muß jedoch ein Grenzwert im Kolloid mit Hilfe einer gesättigten oder schon einer starken Lösung der absorbierbaren Substanz erhalten werden. So ist die Zu-

nahme z. B. von absorbiertem Kali oder Ammoniak bei steigender Konzentration der Kalisalz- oder Ammonsalz-Lösung bald so gering, daß die bestimmbare Grenze erreicht ist. In dieser Hinsicht sind vor kurzem einige Versuche durch O. Kellner bekannt gemacht worden.[1]) Er behandelte vier Erdproben (vulkanischer Boden, lehmiger Sand, feinsandiger Alluvialboden und lehmiger Sand aus Granit entstanden) mit Salmiaklösungen von 10, 15, 20, 25%. Es ergab sich, daß die Auswechslung von Ammon gegen andere Basen schon zwischen 10 und 15%, ja selbst bei 10%, eine maximale war.

Ist eine Erde mit K_2O usw. gesättigt worden, dann ist es selbstverständlich, daß man die neu absorbierte und einen Teil der schon vorhandenen wieder durch andere Basen ersetzen kann, wenn man die Erde nur wiederholt mit einer Lösung eines anderen Salzes behandelt. Denn das ausgelöste Kali wird jedesmal beseitigt und kann also keinen rückwirkenden Einfluß mehr ausüben. Auch wird die Endstärke der Lösung an Kali jedesmal geringer und also ihre Rückwirkung schwächer. Das ist bei Absorptionsversuchen wiederholt beobachtet und zum Überfluß noch durch Kellner[2]) bestimmt, indem er die vier oben erwähnten, erst mit Kali gesättigten Erden mit einer (warmen) Lösung von Salmiak mehrmals behandelte und dadurch alles rein absorbierte Kali, neben einem Teil des ursprünglich in den kolloiden Silikaten der Erde anwesenden Kali in Lösung bekam — alles unter Auswechslung mit Ammoniak.

Man darf daher nicht sprechen von einer bestimmten Löslichkeit einer absorbierten Substanz in Wasser oder in einer Salzlösung. Diese Löslichkeit haben verschiedene Beobachter zu bestimmen versucht. Die Zahlen haben aber keinen Wert. Die Löslichkeit nimmt ab, je nachdem aus dem kolloiden Silikate mehr fortgelöst ist.

Daß Salze von Na, Ca, NH_4 die Absorption von Kali aus einer Salzlösung herabdrücken, wie Ullik und Tuxen[3]) noch zum Überfluß bestimmt haben, ist selbstverständlich. Ihre Gegenwart befördert die umgekehrte Reaktion, sie bringen wieder Kali in Lösung. Daß Natronsalze die scheinbare Absorption von Phosphorsäure aus einer Phosphatlösung fördern, ist auch leicht zu erklären; denn sie bringen durch Auswechslung Kalk und Magnesia in die Lösung, welche mit

[1]) Landw. Vers.-Stat. 33, 349—370 (1887).

[2]) Landw. Vers.-Stat., 33, 359 (1887).

[3]) Landw. Vers.-Stat., 33, 347 (1887) und 27, 107 (1882).

dem löslichen Phosphat einen Niederschlag von Calcium- und Magnesiumphosphat geben.

Absorption ohne Auswechslung durch kolloide Silikate.

Eine wichtige Frage bleibt es, ob kolloide Silikate kristalloide Substanzen ohne Auswechslung absorbieren können. Daß sie kolloide Substanzen binden können, wie Humussubstanz, Gerbsäure usw., ist bekannt, aber von kristalloiden Substanzen ist eine Absorption nur erwiesen für alkalische Basen.

Das Absorptionsvermögen für Säuren, Salze usw., wenn es besteht, kann nicht groß sein. Immerhin hätte dann durch so viele Beobachter bei ihren zahlreichen Absorptionsversuchen mit Salzen (Chlorüren, Sulfaten, Nitraten der alkalischen Basen) nicht immer die Säure fast unverändert im Filtrate zurückgefunden werden können. Auch das Kaolin bietet dafür einen Beweis; dieses Silikat ist sehr arm an austauschbaren Basen und zeigt darum nur eine geringe Absorption bei Behandlung mit Lösungen von alkalischen Salzen; wenn also eine einigermaßen bedeutende Absorption des ganzen Salzes stattfand, dann würde dieselbe in diesem Falle viel besser bemerkbar gewesen sein, als bei den Versuchen mit Ackererde. Das war aber nicht der Fall[1]) (Rautenberg, v. B.). Es läßt sich also mit Sicherheit behaupten: Wenn die Absorption des ganzen Salzes (oder der Säure) besteht — und sie muß bestehen, insoweit kolloide Substanzen hier im Spiele sind — dann ist sie gering und jedenfalls nicht stärker, als bei der Kieselsäure.

Wenn man einen Ton bei 100—110° trocknet, wonach er allein das stark gebundene Wasser zurückhält — das bei den Absorptionserscheinungen nicht oder wenigstens nur schwach mitspielt — und denselben dann bei + 15° der atmosphärischen Luft aussetzt, so nimmt er 4% und mehr (je nachdem der Ton schwerer [fetter] ist), in einer feuchten[2]) Atmosphäre noch viel mehr Wasser auf. Annähernd darf man behaupten, daß er im Wasser selbst so viel Wasser bindet oder absorbiert, als er in einer feuchten Atmosphäre aufnimmt.

Wenn er aber dieses Wasser aus einer Salzlösung anzieht, so wird die Konzentration der Lösung sich im allgemeinen ändern. Je nachdem die Erde, bei 100° getrocknet oder mit Wasser gesättigt,

[1]) Siehe in Landw. Vers.-Stat. 23, 276—279 (1878).

Der von mir benutzte Kaolin enthielt etwas mehr alkalische Basen als derjenige von Rautenberg und gab auch dementsprechend etwas mehr Absorption unter Auswechselung.

[2]) d. h. mit Wasserdampf gesättigten.

mit Salzlösungen geschüttelt wird, und je nachdem Absorption des ganzen Salzes stattfindet oder nicht, wird die Lösung sich ändern oder unverändert bleiben. In der folgenden Übersicht sind die verschiedenen Fälle zusammengestellt:

		a Ton bei 100° getrocknet	b Ton mit Wasser gesättigt
		Die Lösung	
1	Die kolloiden Silikate absorbieren nur Wasser aus der Salzlösung	wird konzentrierter	bleibt ungeändert
2	Die kolloiden Silikate absorbieren Wasser und weniger Salz, als der Konzentration der Lösung entspricht	wird konzentrierter	wird verdünnter
3	Die kolloiden Silikate absorbieren die Salzlösung	bleibt ungeändert	wird verdünnter
4	Die kolloiden Silikate absorbieren Wasser und mehr Salz, als der Konzentration der Lösung entspricht	wird verdünnter	wird noch verdünnter

Wenn man also die Absorption mit Auswechslung von der ganzen Absorption abzieht, und besonders wenn die erstgenannte Absorption gering ist, so kann man aus den Änderungen der Konzentration[1]) nach obiger Tabelle ableiten, ob die kolloiden Silikate des Tones ein Absorptionsvermögen für ganze Salze usw. besitzen.

Bis jetzt haben die Untersucher meistens lufttrockene Erde genommen, die also nur einen kleinen Wassergehalt besitzt. Ihre Resultate gelten also mehr für a als für b und weisen auf Fall 3. Allein die Versuche sind früher nicht mit genügender Fürsorge gemacht worden, um eine strenge Kritik aushalten zu können hinsichtlich der Frage: ob diese schwachen Absorptionen wirklich existieren. Wohl ergibt es sich, daß eine bedeutende Konzentration oder Verdünnung der Salzlösungen bei den Absorptionsversuchen stattfindet.

Ich habe bei meinen Versuchen mit dem lufttrockenen Ton (A), der 5,6 % H_2O bei 100° verlor, keine bedeutende Verdünnung oder

[1]) Die Änderung der Konzentration läßt sich natürlich ableiten aus dem Säuregehalt, wenn die Erde mit Wasser ausgewaschen selbst keine Chlorüre oder Sulfate enthält, oder wenn man die kleine Menge von Sulfaten und Chlorüre, die Wasser in Lösung bringt, abzieht.

Die Konzentration oder Stärke der Lösung bezieht sich selbstverständlich auf die Zahl der Mol. Salz in der Volum- oder Gewichtseinheit. Die Substitution des K_2 in einer Kalisalzlösung durch Ca, Mg, Na_2 ändert die Konzentration nicht.

Verstärkung der Chlorkalium-Lösung, die 4—20 Mol. in 100 ccm enthielt, beobachtet. Da nun die lufttrockene Erde noch viel Wasser absorbiert, so leuchtet ein, daß sie aus schwacher Salzlösung annähernd die ganze Lösung absorbiert.

Es schien mir von Interesse, die Sache noch etwas genauer zu untersuchen bei einer humusarmen Erde, die soviel als möglich von ihrem Absorptionsvermögen unter Auswechslung, also von in Salzsäure löslichen Silikaten, befreit war. Ich wählte dazu dieselbe Erde (A), die für meine früheren Versuche gedient hatte, und kochte sie mit starker Salzsäure aus (Erde B). Bei früheren Versuchen mit der Erde B und Chlorkaliumlösung, war, als ich sie lufttrocken anwandte, schon aufgefallen, daß wiederholt ein kleines Defizit an Chlor in der Endlösung hervortrat, das vielleicht nicht ganz aus Versuchsfehlern hervorging.[1]) Eine hierauf bezügliche Untersuchung war also geboten; dazu diente der folgende Versuch.[2])

Die Erde B war erhalten durch wiederholtes Ausziehen der ursprünglichen Erde (A) mit heißer starker Salzsäure und möglichst ausgewaschen. Sie wurde bei 110° getrocknet und hiervon 2 Portionen von je 100 g weiter behandelt:

---

[1] Siehe die Berechnung auf Seite 294 (Ldw. V.-St. Bd. XXIII) über den Einfluß des Wassergehaltes der Erde auf die Absorptionszahlen.

Aus den Versuchen VIa mit Erde B ergab sich:

Gebunden wurde 1,2 Äq. K aus 200 ccm der Lösung mit 10 Äq. KCl

9,85 Äq. Cl waren in der Endlösung

Ab: 0,14 „ „ { welche schon durch 200 ccm Wasser aus Erde B ausgezogen wurden

9,71 Äq. Cl.

Also waren 0,29 Äq. Cl zu wenig in Lösung.

8, 8 Äq. K
1,12 „ der Basen Na_2O, CaO, MgO } waren in der Endlösung

Summa 9,92 Äq. Basen

Ab: 0,12 Äq. { welche schon durch 200 ccm Wasser aus Erde B ausgezogen wurden

9,80 Äq.

Also waren 0,2 Äq. Basen zu wenig in Lösung.

Die Chlorkaliumlösung hatte also ein Defizit von 0,2 à 0,3 Äq. an Salz nach der Behandlung mit Erde B.

[2]) Diese noch nicht publizierten Versuche stellte ich schon im Jahre 1879 an. König hat im Jahre 1882 auf den Einfluß des Wassers in der Versuchserde aufmerksam gemacht, ich komme darauf zurück bei der Betrachtung der Absorption durch Humussubstanzen.

a) mit 250 ccm Wasser,
b) „ 250 „ „ enthaltend 50,325 Äq. KCl.

Eine dritte Portion c wurde mit Wasser gesättigt, indem sie einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre, bei gewöhnlicher Temperatur, während 14 Tage ausgesetzt wurde und darauf mit 250 ccm der Chlorkalium-Lösung behandelt. Die 100 g Erde hatten 12,81 g Wasser absorbiert.

Da jedesmal 100 ccm der Filtrate analysiert sind, so gebe ich die Zahlen, ohne sie mit 2,5 zu multiplizieren.

	In 100 ccm der Lösung gefunden: in Äquivalenten			Die Zahlen von c berechnet auf $\frac{250 + 12{,}87}{2{,}5}$ ccm Wasser
	a	b	c	c′
	Äq.	Äq.	Äq.	Äq.
Al	0,01	0,11[3]	0,12[8]	0,13[4]
Ca	0,05	0,06[8]	0,06[4]	0,06[7]
Mg	0,02	0,02	0,02	0,02[2]
Na	0,02	± 0,03[1])	± 0,05[1])	± 0,05[2 1])
K		20,05	18,99	19,97
Summa d. Basen	0,10 Äq.	20,28 Äq.	19,25 Äq.	20,24 Äq.
Cl	0,12 „	20,30 „	19,23 „	20,22 „

b, c und c′ betragen nach Abzug von a (die Mengen, welche durch Wasser allein schon gelöst werden):

	b	c	c′	
	Äq.	Äq.	Äq.	
Al	0,10[3]	0,11[8]	0,12[4]	
Ca	0,01[8]	0,01[4]	0,01[7]	
Mg	—	0,00[1]	0,00[2]	
Na	± 0,01	± 0,03	± 0.03	
K	20,05	18,99	19,97	
Summa der Basen in der Endlösung .	20,18 Äq.	19,15 Äq.	20.14 Äq.	Basen
Chlor in der Endlösung	20,18 „	19,11 „	20,09 „	Chlor
Die Anfangslösung enthielt an Chlorkalium	20,13 Äq.	20,13 Äq.	20,13 Äq.	Chlorkalium
Differenzen in Äquivalenten	+ 0,05 Bas.	— 0,98 Bas.	+ 0,01 Bas.	Basen
	+ 0,05 Cl	— 1,02 Cl	— 0,04 Cl	Chlor
Also verschwunden aus der Lösung .	— 0,08 K	— 1,14 K	— 0,16 K	Kal.
oder zugekommen	+ 0,05 Cl	— 1,02 Cl	— 0,04 Cl	Chlor

[1]) Die Menge Na war sehr gering und nicht mit genügender Schärfe zu bestimmen, um neben einer Menge von 20 Äq. Kalium noch ± 0,01 Äq. Na festzustellen. Nachdem eine Spur Kieselsäure und hierauf die Basen von Al, Ca, Mg nach der Methode Deville (mit Oxalsäure) aus der Lösung entfernt waren, wurde der Rückstand von KCl zusammen mit der Spur NaCl ge-

Daraus folgt:

Durch die Erde B, welche auf 110° getrocknet, also ihres Wassergehaltes beraubt war (bis auf 2%, die erst bei höherer Temperatur ausgetrieben werden), wird die Salzlösung weder verdünnter, noch konzentrierter. Die geringe Menge Kalium, welche noch gebunden wurde, ungefähr 0,1 Äq., wird hauptsächlich in der Lösung ersetzt durch Aluminium (0,10³ Äq.), wie ich auch bei früheren Versuchen bereits gefunden hatte.[1]) Ich glaube, daß diese scheinbare Ersetzung von Kalium durch Aluminium jetzt sehr gut zu erklären ist. Trotz längeren Auswaschens der mit Salzsäure ausgezogenen Erde bleibt eine geringe Menge Aluminiumchlorür als basisches Salz zurück. Dieses basische Salz, durch die Anziehung der gelatinösen Kieselsäure unterstützt (wenn ich mich so ausdrücken darf), setzt sich mit KCl um wie folgt[2]):

$$\frac{nSiO_2(H_2O)^z}{\text{kolloid}} + \frac{Al_2Cl_6(Al_2O_3)^x(H_2O)^y}{\text{kolloid}} + 6\,xKCl\,aq$$

$$= (1+x)Al_2Cl_6\,aq + \frac{nSiO_2(H_2O)^z}{\text{kolloid}} \cdot \frac{3\,x\,K_2O}{\text{absorbiert}}.$$

Der Austausch von K durch Al kann also nicht in äquivalentem Verhältnis vor sich gehen. Die Menge Aluminium muß etwas größer sein (nicht x Al_2 aber [1 + x] Al_2), wenn 6 x die Menge gebundenes Kalium ausdrückt. Bei den meisten Analysen, wie auch bei dieser, war dies der Fall.[3])

---

wogen und dann das KCl als Platindoppelsalz nochmals gewogen. Zur Kontrolle diente noch eine Bestimmung des Rückstandes von 100 ccm der ursprünglichen Lösung von Chlorkalium und des daraus erhaltenen Platindoppelsalzes.

Ein geringer Gehalt an Kali und Kalk der benutzten Oxalsäure wurde in Rechnung gebracht.

[1]) Siehe Ldw. V.-St., Bd. 21, 161 u. 162 (1878). In den acht Versuchen IV bis XI fand ich:

Gebunden durch 100 g Erde B .	$0{,}5^6$	bis	$2{,}8^3$	Äq. Kalium
Davon ersetzt durch Ca, Mg, Na .	$0{,}3^6$	„	$1{,}3^3$	„
Differenz	0,2	bis	1,5	Äq. Basen
In Lösung gekommen	$0{,}1^3$	„	$1{,}8^6$	„ Aluminium

Daß die Zahlen des Aluminiums bei den verschiedenen Analysen beträchtlich differieren, ist leicht zu erklären. Die Erde B war von verschiedenen Bereitungen, und die Auswaschung ist nicht immer gleich lange fortgesetzt worden.

[2]) aq. bedeutet: in viel Wasser gelöst.

[3]) Adolf Mayer erwähnt in seinem Lehrbuch der Agrikulturchemie (letzte Auflage) meine Bestimmungen, nach denen das Kali aus Salzlösungen

In Versuch a hat die Erde B Wasser aus der Lösung absorbiert; wäre dabei Salz ausgeschieden, dann hätte die Endlösung konzentrierter werden müssen, was nicht oder fast nicht der Fall war; die Stärke ist fast unverändert geblieben. Sie enthielt:

0,05 Äq. mehr an Basen,
0,05 „ „ „ Chlor,

welche Differenzen sich dem Betrage der unvermeidlichen Analysenfehler nähern.

Im Versuch c war die Erde schon mit Wasser ganz oder wenigstens annähernd gesättigt. 100 ccm der Endlösung enthielten weniger als die Anfangslösung

$$\left.\begin{matrix}0{,}98 \text{ Äq. Basen} \\ 1{,}02 \text{ „ Cl}\end{matrix}\right\} = \text{ungefähr 1 Äq. Chlorür}$$

und wurden absorbiert:

,14 Äq. K, wovon nur 0,12 Äq. unter Auswechselung
1,02 „ Cl,

Die Menge Kalium, welche unter Ersatz absorbiert wurde, ist fast derjenigen gleich, welche im Versuch b durch die getrocknete Erde absorbiert wurde; die Differenz $0{,}12 - 0{,}08 = 0{,}04$ Äq. liegt den Versuchsfehlern nahe. Die Menge absorbiertes Chlorkalium (1 Äq.) entspricht fast genau dem Wasser, das die Erde B vor dem Versuch c aus der feuchten Atmosphäre aufgenommen hatte (12,87 g = ungefähr 12,87 ccm Wasser). Wird nämlich dieses Wasser zu den 250 ccm addiert und berechnet, wieviel gelöst war in $\frac{250+12{,}87}{2{,}5} = 105{,}1^5$ ccm, dann werden die Zahlen von c′ (der Tabelle) erhalten, aus welchen sich ergibt, daß in diesem Falle die Menge gebundenes Salz auf eine geringe Menge sinkt.

$$\text{Absorbiert} \left\{\begin{matrix}0{,}16 \text{ Äq. K} \\ 0{,}04 \text{ „ Cl}\end{matrix}\right\} = 0{,}04\,KCl + 0{,}12\,K \text{ (unter Auswechselung).}$$

Das der Erde anhängende Wasser hat also mit der Salzlösung das Salz geteilt, mit anderen Worten: ist dem Lösungswasser addiert. Hätte die Erde das Salz stärker gebunden, als der Stärke der Lösung entspricht, dann wäre die Endlösung schwächer geworden, als dieselbe gefunden ist. Hätte die Erde das Salz schwächer absorbiert, dann hätte die Konzentration der Endlösung größer gefunden werden müssen.

---

auch durch Alaunerde aus der Erde ersetzt werden kann. Das gilt natürlich allein, wenn die Erde nach Behandlung mit Salzsäure ein basisches Aluminiumchlörür (resp. basisches Ferrichlorür) sowie gelatinöse Kieselsäure enthält.

Zieht man dabei in Betracht, daß die Erde B viel kolloide Kieselsäure enthält — verdünntes Kali löste wohl ein Viertel ihres Gewichts, welcher gelöste Teil aus Kieselsäure und sehr wenig Alaunerde bestand — dann ist jetzt erwiesen, daß nicht allein die Kieselsäure (bei 100° getrocknet), sondern auch die amorphen Aluminiumsilikate, die sich in der Erde B vorfanden, aus einer verdünnten Salzlösung das Wasser mit dem gelösten Salze absorbieren; also annähernd die ganze Salzlösung, ohne Ausscheidung von Salz oder Wasser.

Für die Kieselsäure war das bereits oben bewiesen. Für das amorphe Silikat, das nach Ausziehung mit Salzsäure noch in der Erde zurückbleibt, gilt dasselbe.

Aus den Versuchen erhellt ferner, daß das Absorptionsvermögen unter Auswechslung in einer Erde zu einem Minimum herabgedrückt wird, wenn die durch starke Salzsäure zersetzbaren Silikate entfernt sind, obgleich dann die Erde noch viel Aluminiumsilikat und Aluminiumkaliumnatrumsilikat enthält — so war in der Erde B, welche größtenteils aus Feinerde bestand, noch enthalten:

Lufttrocken	Geglüht
5,6 % Al_2O_3	6,0 %
2,0 % K_2O	2,1 %
1,3 % Na_2O	1,3⁶ %
0,2 % CaO	0,2 %
0,3 % MgO	0,3 %

Damit ist die Behauptung Heidens gründlich widerlegt.

e. Die Absorption durch Humussubstanzen.

Nach den Betrachtungen über die Natur und Zusammensetzung der Humussubstanzen, die ich oben gegeben habe (S. 117—124), kann man sich jetzt Rechenschaft von den Absorptionserscheinungen geben, welche der Humus im Ackerboden hervorbringen kann. Dieselben können stattfinden:

α) Unter Auswechslung.

Die Ackererde enthält eine gewisse Menge kolloide Humusverbindungen mit Ammoniak, mit alkalischen Basen sowie mit Eisenoxyd (-oxydul). Das Moor besteht ganz oder größtenteils daraus, Diese Humussubstanzen sind zum kleineren Teil in Wasser löslich, insofern einige mit Alkalien lösliche Verbindungen bilden oder an sich selbst schon löslich sind. Der größte Teil jedoch ist unlöslich, was man früher auf Humate, Ulmate, Humine, Ulmine zurückführte.

Die Humussubstanzen halten das Kali stärker gebunden als den

Kalk, aber die Kalkverbindung ist weniger löslich. Wenn also die Moorsubstanz mit einer Lösung von einem Kalisalze (Chlorür, Sulfat, Natron) behandelt wird, wird eine gewisse Menge Kali gebunden werden unter Auswechslung mit Kalk und Magnesia. Wird aber die lösliche Verbindung von Humus mit einem Alkali mit einer Kalklösung behandelt, so wird sie eine gewisse Menge unlöslicher Kalk-Humusverbindung bilden.

Die Absorption unter Auswechslung folgt denselben Gesetzen, welche oben bereits entwickelt sind. Sie ist schon angeführt bei Rautenberg und bei Eichhorn, aber am besten bewiesen durch die Versuche von A. König im Jahre 1882.[1]) Letzterer arbeitete mit Sphagnummoor, Hochmoor sowie Niederungsmoor. Die absorbierten Mengen Kali aus einer Kalisalzlösung (mit starken Säuren, KCl, KNO_3, K_2SO_4) werden in der Lösung äquivalentweise ersetzt durch Kalk und Magnesia.

Wird das Moor mit einer verdünnten Säure ausgezogen und dadurch die kolloiden Verbindungen der Humussubstanz mit mineralen Basen letzterer beraubt, so sinkt natürlich die Größe der Absorption unter Auswechslung auf ein Minimum — wie (nach Rautenberg und Eichhorn) A. König durch seine Versuche streng bewiesen hat.

β) Absorption von Basen ohne Auswechslung.

Diese bezieht sich auf Absorption der Basen aus den Lösungen der Hydrate und aus den Salzlösungen mit schwachen oder selbst starken Säuren — sowie auf Absorption von Säuren und Salzen.

Wenn Moorsubstanz mit Ätzalkalilösung behandelt wird, löst sich ein Teil, aber die unlöslichen Humussubstanzen absorbieren zu gleicher Zeit viel Alkali sowie auch Ammoniak. Überdies kann die Humuskalkverbindung noch Ammoniak absorbieren. Die Absorption von alkalischen Basen und Ammoniak findet noch statt, wenn der Humus des Moores mit Salzsäure bereits ausgezogen ist. Die unlöslichen Humussubstanzen bilden also Absorptionsverbindungen mit Alkalien.

Die Bindung von Ammoniak und Alkalien durch den in Alkali löslichen Teil des Humus — also durch die sogenannten Apokrensäure, Humussäure, Ulmussäure — stimmt ganz überein mit dem Verhalten des Hydrogels von SiO_2 und SnO_2; das Alkali bringt Sub-

[1]) A. König, Landw. Jahrb. 11, Seite 1—56.
Rautenberg (1862) benutzte einen kalk- und magnesiahaltigen Humus aus hohlen Buchenstämmen. Durch Ausziehung mit Salzsäure wurde die Absorption größtenteils aufgehoben. (Journ. f. Landw. N. F. 7.)

stanzen in Lösung, indem zu gleicher Zeit ein anderer Teil des Alkalis gebunden wird. Von dem gegenseitigen Mengenverhältnis hängt schließlich der Gleichgewichtszustand ab.

Die Absorption von Alkalien durch den in Alkali unlöslichen Teil des Humus ist analog z. B. mit der Absorption von Alkali durch rotes Kolloid von MnO_2. Hundert Moleküle $\frac{MnO_2 \cdot 2{,}3H_2O}{\text{kolloidal}}$ (13 g ungefähr) absorbierten aus 200 ccm einer Lösung von KOH (Stärke $^1/_5$ Mol.) 66% des Alkalis = 1,39 g KOH; 20 g Moor absorbierten nach König aus 300 ccm KOH Lösung (Stärke $^1/_{10}$ Mol.) 80%, also 1,12 g. Die absorbierten Mengen hängen auch bei den Humussubstanzen — ihr eigenes Absorptionsvermögen gegeben — von der Stärke und der Menge der Alkalilösung ab, wie oben ausführlich entwickelt ist (Abschnitt 6, S. 102 usf.).

Der Zustand der Humussubstanz (ihre uns bekannte Zusammensetzung) bestimmt andererseits die Größe der Absorption. Die braunen sogenannten Ulmine (die G. J. Mulder für das erste Stadium der Humifikation hielt) absorbieren nach A. Königs Versuchen stärker als die schwarzen sogenannten Humine. Das läßt sich vergleichen mit dem verschiedenen Absorptionsvermögen des roten und des schwarzen Kolloids von MnO_2. Je mehr die Moorsubstanz in Verwesung übergegangen ist, desto geringer wird ihr Absorptionsvermögen (König).

A. König meint, daß diese unlöslichen Verbindungen der unlöslichen Humussubstanzen mit Alkalien nicht den löslichen Verbindungen derselben ähnlich sind, da er die letzteren den echten chemischen Verbindungen zuzählt. Er sagt: „Solange der Beweis nicht geliefert ist, daß unlösliche Polyhumate der Alkalien bestehen, wird man an der physikalischen Absorption des Ätzammoniaks nicht zweifeln dürfen.“[1]) Diese Schwierigkeit fällt ganz hinweg, da es sich hier überhaupt nicht um echte chemische Verbindungen handelt. So wie die Metazinnsäure eine Absorptionsverbindung mit Kali bilden kann — die erst durch mehr Kali löslich wird zu einem unbestimmten Molekülkomplexe —, ferner sowie kolloide MnO_2 dasselbe zu tun vermag, so bilden auch die Humussubstanzen unlösliche Absorptionsverbindungen mit Al-

[1]) Auch R. Sachsse (Lehrb. der Agrik.-Ch., S. 175), der sonst die Absorptionserscheinungen als chemische Reaktionen betrachtet, äulert sich über diese wie folgt: „Es bleibt aber nichts weiter übrig, als hier noch andere Ursachen anzunehmen und die Absorption von Alkalien und kohlensauren Alkalien, zum Teil wenigstens, als eine durch physikalische Oberflächen-Wirkung der humosen Substanzen bedingte anzusehen.“

kalien in wechselnden Verhältnissen. Die Absorptionsverbindungen des kolloiden MnO_2 oder SnO_2 mit Alkalien sind ganz anderer Natur als die kristallinischen Alkali-Manganite und Alkali-Stannate.

Die Einwirkungen der Humussubstanzen auf Alkalikarbonate, Alkaliphosphate usw. (Salze mit schwachen Säuren) stimmen mit denjenigen des Hydrogels von SiO_2 überein und können auf dieselbe Weise erklärt werden (s. oben). Daß Alkali gebunden wird und Bikarbonat in Lösung kommt, war schon früher bekannt.[1]) A. König hat in letzter Zeit eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt. Je schwächer die Säure des Salzes ist, um so mehr Alkali wird gebunden. Da zu gleicher Zeit Kalk und Magnesia mit Kali auswechseln und in Lösung kommen, kann etwas Phosphorsäure (bei den Absorptionsversuchen mit Alkaliphosphat) niedergeschlagen und also scheinbar absorbiert werden. Es werden also gewisse Mengen:

1) Alkali absorbiert unter Auswechslung gegen CaO und MgO,
2) außerdem Alkali absorbiert durch die unlöslichen Humussubstanzen,
3) Humussubstanz (sogenannte Apokrensäure) durch das freigemachte Alkali in Lösung gebracht,
4) Mineralsäuren (wie Phosphorsäure, Borsäure usw.) durch alkalische Erde niedergeschlagen.

Da jedoch die Absorption unter 2) und 3) größer ist als unter 1), so bildet sich viel saures Salz (Phosphat usw.), wie König das experimentell bestimmt hat.

Enthält die Moorsubstanz wenig oder keinen Kalk noch Magnesia, welche mit dem P_2O_5 ein unlösliches Salz bilden können, so bleibt die scheinbare Absorption der Phosphorsäure aus. König beobachtete solches bei einem aschenarmen Hochmoore.

Aus Kalziumphosphat kann selbst die in Wasser suspendierte Humussäure (auch wenn sie schon etwas Kalk enthält — sogenanntes saures Kalkhumat) Kalk absorbieren und Phosphorsäure freimachen.[2])

Das Absorptionsvermögen der Moorsubstanzen für Alkalien ist sehr stark, insbesondere für Ammoniak. G. J. Mulder sagt schon: „Humussäure ist für Ammoniak ein absolutes Bindungsmittel.“ Das

[1]) Siehe Mulder: Die Chemie der Ackerkrume (1860) in der Holländischen Auflage, I, S. 440.

[2]) Eichhorn, Landw. Jahrb., 4, 21 und 6, 957; Simon, Cbl. f. Agrik.-Chem. 7, 74, 452. Die Krensäure, deren Kalkverbindung löslich ist, bringt dadurch alkalische Erdphosphate in Lösung.

ist nun wohl zu absolut ausgedrückt, weil die Größe der Absorption doch immer noch vom Druck und von der Temperatur abhängen muß: Ammon[1]) hat angezeigt, daß die Absorption von Ammoniak durch Humus bei 0° am stärksten ist. Jedenfalls ist die Bindung eine sehr starke. Alle Humussubstanzen in der Natur sind ammoniakhaltig. Wenn Humussubstanzen durch eine Säure aus ihrer wässerigen Lösung koaguliert werden, geht ein Teil ihres Ammoniaks in den Niederschlag über; ja selbst in den Niederschlägen, welche Kalk-, Kupfer-, Blei- u. a. Salze[2]) in Humuslösungen hervorbringen. Wenn man die ammoniakhaltige Humuslösung in der Hitze eindampft, so wird viel Ammoniak festgehalten, und der Rückstand löst sich in Wasser ohne alkalische Reaktion wieder auf. Obgleich das absorbierte Ammoniak keine gewöhnliche chemische Verbindung bildet, so sind doch die chemischen Eigenschaften, die es als freies Ammoniak besaß, größtenteils aufgehoben. Die Humussubstanzen (die sogenannten Humussäuren) können selbst Chlorammonium und Chlorkalium in ihrer wässerigen Lösung in geringem Maße zersetzen.[3]) Ich fand, daß die sogenannte Apokrensäure weniger vollständig durch Salmiak als durch Kaliumsulfat aus ihrer wässerigen Lösung niedergeschlagen wird, weil eine kleine Menge Ammoniak freigemacht wird und diese etwas Apokrensäure in Lösung hält. Wenn also bei der gewöhnlichen Temperatur eine Dissoziation von Chlorammonium in ihrer wässerigen Lösung nicht beobachtet wird (wohl beim Erhitzen), so vermag doch eine lösliche Humussubstanz diese im geringen Maße hervorzubringen. Nachdem die Humussubstanzen aus einer Lösung von einem Alkalihydrat oder von einem Alkalisalze mit schwacher Säure

---

[1]) Wollnys Forsch. a. d. Geb. der Agrikultur-Physik (1878), II, S. 1.

[2]) Ich habe das früher oft beobachtet. W. Detmer hat Verbindungen bereitet von Humussubstanzen mit CaO und H_3N, MgO und H_3N, Fe_2O_3 und H_2N. — Landw. Vers.-Stat. 14, 264 (1871). (S. oben S. 115 in der Note.)

[3]) Im Jahre 1856, als ich viele tonhaltige Ackererden untersuchte und diejenigen, deren wässerige Auszüge sich nicht klärten, mit einer kleinen Menge Salmiak zur Senkung brachte, beobachtete ich schon, daß die Auszüge schwach sauer reagierten und eine nachweisbare Menge Eisen enthielten (was die rein wässerigen Lösungen nicht zeigten, denn die Erden gehörten nicht zu den sauren Erden). Humussubstanzen in der Ackererde hatten eine Spur NH_4Cl zersetzt und die freigewordene Salzsäure eine Spur Eisenoxyd gelöst. Eichhorn hat 1875 die Zersetzung einer gewissen Menge Salmiak, ja selbst von Chlorkalium in wässeriger Lösung durch Humussäure beschrieben. Auch König erwähnt, daß die Salmiakfiltrate seiner drei Versuchsmoorerden sauer reagierten.

(z. B. Na_2CO_3) Alkali absorbiert haben, so vermögen sie selbstverständlich aus Lösungen eines anderen Alkalisalzes mit stärkerer Säure, z. B. Chlorkalium, bedeutend Kali zu absorbieren; denn jetzt wechselt Na mit K aus.

γ) Absorption von Säuren und ganzen Salzen ohne Auswechslung.

Daß kolloide Pflanzensubstanzen wie Zellulose und tierische Gewebe minerale chemische Verbindungen absorbieren können, wobei selbst chemische Zersetzungen eintreten können, ist bekannt. Von den Humuskolloiden kann man erwarten, daß sie wie die Hydrogele von SiO_2, SnO_2 usw. ganze Salze und Säuren in kleiner Menge zu absorbieren imstande sind.

Wenn sie aus wässeriger Lösung durch eine kleine Menge Säure koaguliert werden oder, wie ich fand, durch eine kleine Menge Salz (wie K_2SO_4), dann sind sie höchst mühsam durch Auswaschen von Säure oder Salzen zu befreien. Das beweist schon, daß die Säure oder das Salz vom Kolloid gebunden wird.

W. Schumacher hat schon 1867 bei einer künstlichen, aus reinem Zucker bereiteten Humussubstanz eine geringe Absorption von ganzen Salzen beobachtet.[1]) Eingehend hat König 1882 diese Art von Absorption untersucht.[2])

Wenn der trockene Humus mit Wasser zusammengebracht wird, absorbiert er davon, wie bekannt, eine große Menge. Hält das Wasser Salze oder Säuren gelöst, so ist es die Frage, ob der Humus mit dem Wasser die Salze oder Säuren mitabsorbiert und zwar ob in demselben oder stärkerem oder in geringerem Verhältnis, als die Stärke der Lösung beträgt; im letzteren Falle werden die gelösten Bestand-

[1]) Für Ammonium-Sulfat, -Nitrat, -Chlorür, -Kaliumsulfat, Natriumphosphat.

Die Versuche von Knop und Wolf, 5, 137 (1863), Landw. Vers.-Stat., über die Absorption von Nitraten durch humusreiche Ackererden, welche ein negatives Resultat ergaben, können außer Betrachtung bleiben. — Mulder hat einen Versuch mit braunem Torf, mit Wasser ausgespült und bei 120° getrocknet, angestellt und eine merkliche Bindung von K_2SO_4 und Na_2SO_4 aus wässeriger Lösung gefunden. — E. Heidens Versuche von 1866 können nach der ausführlichen Kritik von König als erledigt betrachtet werden.

[2]) Er nahm jedesmal 20 g Moor und 300 ccm Salzlösung. Ihrem Wassergehalt hat er aber Rechnung getragen (er bestimmte das Wasser, das bei 105° ausgetrieben wurde), indem er keine $^1/_{10}$ normale Chlorkaliumlösung anwandte, sondern eine solche, die so viel konzentrierter war, daß das Wasser der Salzlösung und das Wasser des Moores zusammen 300 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Chlorkaliumlösung bildeten.

teile aus dem absorbierten Wasser teilweise oder ganz ausgeschieden und dementsprechend die Endlösung konzentrierter.

König hat drei Arten Moor, die lufttrocken waren, mit $^1/_{10}$ normaler KCl-Lösung behandelt; er bestimmte die Menge Chlor im Filtrate; von dieser Menge zog er ab das lösliche Chlorür, das die Erde selbst enthielt. Er sorgte dafür, daß die Berührung lange genug dauerte, so daß die trockenen Humusteile sich ganz mit Wasser sättigen konnten und also ein Gleichgewichtszustand erhalten wurde. Von der Notwendigkeit davon hatte er sich durch eine Reihe von Kontrollversuchen mit Salmiaklösung überzeugt. Die Versuche lehrten, daß die Lösungen konzentrierter wurden, und daß also die Moorsubstanz Wasser unter Ausscheidung des Salzes absorbiert. Von der Hypothese ausgehend, daß der Humus kein Salz absorbiert, berechnet König aus der Zunahme der Konzentration der Endlösung die absorbierte Menge Wasser; so z. B., daß 1 g Sphagnummoor 0,38 g Wasser absorbiert. Diese Annahme ist aber unbewiesen. Wenn der Humus mehr Wasser absorbiert, als König berechnet, dann absorbiert er auch Salz. Was muß man jedoch unter absorbiertem Wasser verstehen? doch wohl die Menge, welche eine Substanz zurückhält mit geringerer Dampfspannung, als sie das Wasser bei derselben Temperatur besitzt. Humus absorbiert aus einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre bei der gewöhnlichen Temperatur viel mehr als ein Drittel seines Gewichts. Die Versuche von König beweisen allerdings, daß die Moorsubstanz aus einer Chlorkaliumlösung nicht die unveränderte Salzlösung absorbiert (wie das bei der Kieselsäure für nicht zu starke Lösungen annähernd der Fall ist) und eine gewisse Menge Salz ausscheidet, sie beweisen jedoch nicht, daß alles Salz ausgeschieden wird. Im Gegenteil, es ist höchst wahrscheinlich, wenn nicht gewiß, daß eine Menge Salz im absorbierten Wasser mit eintritt. Eine Wiederholung der Versuche wäre daher erwünscht: 1. mit der getrockneten Moorsubstanz; 2. mit derselben, nachdem sie bei der Temperatur des Versuches sich mit Wasser in einer feuchten Atmosphäre gesättigt hat.

Die Kolloide: sogenannte Apokrensäure, Humussäure, Ulmussäure, werden vielleicht die Absorption von ganzen Salzen in höherem Maße zeigen, als die sogenannten Humine und Ulmine. Für Säuren ist diese Absorption konstatiert. Das Moor enthält verhältnismäßig von den erstgenannten Humussubstanzen wenig — wenigstens in dem Zustande, wie sie aus Lösungen durch eine Säure oder ein Salz abgeschieden werden.

f. Das Absorptionsvermögen der Ackererde in ihrem natürlichen Zustande.

Die Ackererde ist ein so inniger Komplex von Kolloiden und Kristalloiden, daß es schwer hält, deren Wirkung bei den Absorptionsversuchen voneinander zu trennen. Die meisten Ackerböden sind aber nicht so reich an Humusbestandteilen, als daß die Absorptionserscheinungen, die die kolloiden Silikate hervorbringen, nicht in den Vordergrund treten. Es werden dafür hauptsächlich die Absorptionen mit Basenaustausch bei den Versuchen beobachtet.

Die Versuche beziehen sich bis jetzt nur auf die Gleichgewichtszustände, welche erhalten werden, wenn die Erden mit einem verhältnismäßig großen Volumen und verhältnismäßig konzentrierten Lösungen geschüttelt wurden. Diese Gleichgewichtszustände sind nun nicht gerade vergleichbar mit den Absorptionserscheinungen, welche im Boden in der Natur stattfinden, wenn das Bodenwasser sich hebt oder senkt oder wenn der Boden gedüngt wird. Dabei wird wohl selten, wie bei den Versuchen, ein Endzustand erhalten. Konzentration und Volum der Lösungen, die mit den festen Bodenteilen in Berührung sind, variieren in weiten Grenzen. Die Kapillaranziehungen auf die Lösung können im natürlichen Boden verschieden sein von denjenigen in der feingepulverten Erde der Absorptionsversuche. Welche Umsetzungen stattfinden, kann noch nicht genau aus den bisherigen Absorptionsversuchen abgeleitet werden. In dieser Hinsicht ist etwas Richtiges in der Auffassung von Zalamanoff[1]) enthalten.

Was Pillitz und O. Kellner die volle Absorptionskraft des Bodens nennen, ist der Grenzwert der Absorption für ein bestimmtes Salz, wenn also die Lösung nach der Absorption eine gesättigte ist. Örtlich kann in der Natur ein solcher Zustand eintreten, z. B. wenn Dünger eingebracht ist, oder wenn der Boden mit Meer- oder Brakwasser getränkt und nachher trocken geworden ist, so daß Meersalze auskristallisieren. Aus vergleichenden Absorptionsbestimmungen mit gesättigten Salzlösungen oder noch weniger aus solchen mit verdünnten Salzlösungen gleicher Konzentration Schlüsse zu ziehen auf die

[1]) Bericht aus dem phys. Lab. des landwirtsch. Instituts d. Univ. Halle. 2. Heft, S. 40—52 (1880). Er verwirft die gewöhnliche Methode, nach welcher die Versuchserde mit der Lösung bis zum Gleichgewichtszustande behandelt wird; und will diese ersetzen durch eine Filtrationsmethode. Sein Apparat und seine Versuche sind jedoch zu unvollkommen, um damit Resultate zu erzielen.

Fruchtbarkeit des Bodens, wie Knop und andere getan haben, das scheint nur einen sehr beschränkten Wert zu haben; denn die beobachtete Absorption ist eine Resultante der verschiedenen Absorptionen, welche die verschiedenen Bodenbestandteile ausüben.[1]) Böden, die viel kolloide Silikate und Humusteile besitzen und dadurch fruchtbar sind, werden unzweifelhaft hohe Absorptionszahlen geben. Wenn jedoch diese fruchtbaren Bestandteile schon viel Ammoniak, Kali usw. enthalten, so wird der Boden weniger Ammoniak oder Kali aus einer Salzlösung absorbieren als ein Boden, der ebensoviel von diesen Bestandteilen, aber im weniger (mit K_2O und H_3N) gesättigten Zustande, enthalten.

Vergleichende Absorptionsversuche machen die Analyse also nicht entbehrlich. Der sogenannte Absorptionsfaktor muß doch im Zusammenhang mit der Analyse des Bodens betrachtet werden. Ein magerer Sandboden kann durch einen Humusgehalt eine Absorptionszahl geben, die nicht so fern liegt von derjenigen eines fetten Tonbodens. Ist ein Boden analysiert worden, um seinen Gehalt an löslichen (freien) Salzen, an kolloiden Silikaten und den in diesen gebundenen Kali, Magnesia, Kalk, Natron, an Humussubstanz und an unlöslichem Silikat zu bestimmen, dann läßt sich wohl vorhersagen, ob er eine hohe oder niedrige Absorptionszahl liefern wird. Der umgekehrte Schluß liegt zwischen viel weiteren Grenzen und hat darum nur geringen Wert.

Die Resultate der obigen Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen fasse ich zum Schluß noch in kurzen Zügen zusammen.

Die Absorptionsverbindungen bilden sich aus den Komponenten nach inkonstanten Molekülverhältnissen. Sie müssen von den chemischen Verbindungen getrennt werden, sie können oft in diese letzteren umgebildet werden. Die kolloiden Substanzen bilden solche Absorptionsverbindungen mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten; mit Basen, Säuren, Salzen, wenn sie mit deren Lösungen zusammen sind. Das Absorptionsvermögen eines Kolloids ist von ihrem molekularen Aggregationszustande abhängig und auch für verschiedene absorbierbare Substanzen ein verschiedenes. Die Absorptionskraft nimmt ab, je nachdem das Kolloid schon mehr Substanz absorbiert hält. Das

---

[1]) Richtig sagt R. Sachsse, Lehrbuch der Agrik. Ch., S. 169: „Mehr als eine ganz grobe Annäherung an ein Verhältnis zwischen aufgeschlossenen Silikatbasen und Absorption läßt sich nicht erwarten."

Verhältnis zwischen der Konzentration des Kolloids und der Konzentration der Lösung im Gleichgewichtszustande ist eine komplizierte (noch unbekannte) Funktion dieser Konzentrationen und der Temperatur. Die absorbierten Substanzen können mit anderen Substanzen in Lösung ausgewechselt werden (Substitution); Basen werden dabei äquivalentweise gegen Basen aus Salzlösungen ausgewechselt. Kolloide können oft durch ihr Absorptionsvermögen chemische Zersetzungen von Salzen verursachen.

Die Ackererde enthält Kolloide: kolloide Silikate, Eisenoxyd, Kieselsäure, Humussubstanzen, welche alle die obengenannten Wirkungen hervorbringen können. Die Absorptionserscheinungen, die bei der Behandlung von Ackererde mit Lösungen erhalten werden, sind hauptsächlich den kolloiden Silikaten zuzuschreiben; ihr Absorptionsvermögen für vollständige Salze ist ein geringes.

C. Über das Hydrogel des Eisenoxyds, das kristallinische Eisenoxydhydrat, das Kaliumferrit und das Natriumferrit.[1]

(In Gemeinschaft mit E. A. Klobbie.)

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen des Verfassers über das Hydrogel und Hydrat des Eisenoxyds gaben die Arbeiten von G. Rousseau über ein angebliches kristallisiertes Hydrat des Eisenoxyds Veranlassung, schon jetzt Näheres über diese Verbindung mitzuteilen.

Wie bei den Hydrogels der Oxyde des Siliziums, Aluminiums, Zinns und Chroms, so fand Verfasser auch für das Eisenoxyd, welches aus einer Lösung kolloid abgeschieden ist, daß es keine konstante Zusammensetzung hat.[2]) Der Wassergehalt ist abhängig 1. von der Modifikation, die es beim Trockenwerden schon erlitten hat, 2. von der Tension des Wasserdampfes im Raume, 3. von der Temperatur — alles in Übereinstimmung mit den anderen genannten Oxyden im kolloiden Zustande und mit den Eigenschaften der Kolloide[3]) (Hydrogele von Th. Graham).

Ganz anders verhalten sich die hydratischen Oxyde, wenn sie im kristallinischen Zustande abgeschieden sind, wie der Erstgenannte dies für das Berylloxyd[4]) und später für das Aluminiumoxyd[5]) nachgewiesen hat. Sie haben in diesem Falle eine Zusammensetzung, die einer chemischen Formel entspricht, sie sind bis zu einer gewissen Temperatur und einem gewissen Dampfdruck beständig.[6]) Sie stellen die wahren Hydrate dar.

Das Vorkommen eines aus einer Lösung abgeschiedenen hydra-

[1]) Journ. f. praktische Chem. N. F. 46, 497 (1892).

[2]) Rec. Trav. Chim. 7, 106—114 (1888).

[3]) van Bemmelen: Sur la nature des Colloides et leur teneur en eau. Das. S. 37—69.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. 26, 227—246 (1883).

[5]) Rec. Trav. Chim. 7, 63 u. 82.

[6]) Siehe Ausführlicheres über die Dehydratierung der wirklichen Hydrate und die Entwässerung der kolloiden Oxyde, Rec. Trav. Chim. 7, 57—59.

tischen Eisenoxyds von kristallinischem Aussehen ist oft erwähnt worden, mit der Behauptung, daß es wahres Hydrat von einer bestimmten Zusammensetzung sei. In allen Fällen jedoch ist diese Behauptung fraglich geblieben.

So hat C. G. Wittstein[1]) im Jahre 1853 behauptet, daß das (kolloide) präzipitierte Oxyd durch längeres Verweilen unter Wasser oder in kürzerer Zeit bei einer niederen Temperatur kristallinisch wird. Im Jahre 1858 hat Z. Roussin[2]) durch Einwirkung von Kali auf seine „Nitrosulfures de fer" ein Eisenoxyd erhalten, welches er beschreibt: „une poudre cristalline très pesante; l'analyse donne la formule $Fe_2O_3 . H_2O$ (es werden keine Zahlen mitgeteilt), un sesquioxyde de fer hydraté, dans un grand état de pureté et parfaitement défini." Ebenso erhielt er: „un précipité cristallin entièrement semblable à celui que les nitrosulfures fournissent", durch die Einwirkung von Kali auf Nitroprussidnatriumlösung.

G. Rousseau hat in den Jahren 1888—1891 mitgeteilt, 1. daß er bei hohen Temperaturen das amorphe, wasserhaltige Eisenoxyd in einem Medium von geschmolzenem Kali oder Natron, oder von Alkalikarbonat und Alkalichlorür, in eine kristallinische Substanz verwandelt hat, von der Formel $Fe_2O_3 . H_2O$, worin etwas Wasser durch Kali oder Natron ersetzt ist. Wunderbar scheint dabei, daß dieses Hydrat sich bei Temperaturen bilden sollte, die weit höher liegen als diejenigen, wobei dasselbe sein Wasser wieder verliert (nachdem es aus der Schmelzmasse isoliert ist). 2. teilt er mit, daß er Kristalle von Eisenoxyd-Eisenchlorür durch Kochen mit Wasser, unter Beibehaltung der Kristallform, in Monohydrat umgesetzt hat.[3])

Schließlich haben H. Brunck und C. Graebe[4]) ein in hexagonalen Platten kristallisiertes Eisenoxydhydrat gefunden in den angefressenen Wänden eines Kessels, welcher lange Zeit der Einwirkung von geschmolzenem NaOH bei dunkler Rotglut ausgesetzt gewesen war. Die Analyse ergab die Formel $Fe_2O_3 . H_2O$ sehr genau, und P. Groth bestimmte die Kristallform als übereinstimmend mit dem Eisenglanz.

Auch in dem Schlamm der Ätznatronkessel von der Ätznatronbereitung fanden Brunck und Graebe dergleichen Kristalle.

---

[1]) Vierteljahrsschr. f. Pharm. 2, 373.

[2]) Ann. Chim. [3] 52, 385.

[3]) Compt. rend. 106, 1530 (1888), 107, 340 (1888), 110, 1032 (1890), 113, 643 (1891).

[4]) Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 1880, 725.

Da schon von verschiedenen, sonst nur amorph und kolloid auftretenden hydratischen Oxyden das wahre Hydrat aus einer alkalischen Lösung erhalten worden ist, wie $BeO \cdot H_2O$[1]), $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$[2]), $MgO \cdot H_2O$[3]), $CdO \cdot H_2O$[4]), $(PbO)^3 \cdot H_2O$[5]), $ZnO \cdot H_2O$[6]), $MnO \cdot H_2O$[3]), $CoO \cdot H_2O$[3]), $Tl_2O_3 \cdot 3\,H_2O$[6]), $(PbO)^2 \cdot H_2O$[7]), so schien es nicht unwahrscheinlich, daß Roussin und daß G. Rousseau wie H. Brunck und C. Graebe kristallinisches Hydrat bereitet hätten. Dieses müßte dann dem Gesetze gehorchen, daß es bei einer bestimmten Temperatur bis zu einem bestimmten (abnehmenden) Wasserdampfdruck unzersetzt blieb.

Im Folgenden teilen wir kurz das Ergebnis unserer Untersuchungen mit.

I. Gefrorenes Kolloid des Eisenoxyds.

Nachdem C. G. Wittstein angegeben hatte, daß das gelatinöse Eisenoxyd durch längeres Stehen unter Wasser kristallinisch wird, und Le Fort[8]) dem widersprochen, behauptete Le Roy[9]), daß eine niedere Temperatur dazu notwendig ist (à la loupe on y distinguait facilement des paillettes cristallines). Limberger[10]) bestätigte dieses. Wittstein teilte schließlich mit[11]), daß er ein frischbereitetes, gelatinöses Eisenoxyd eine Nacht über bis $-8^1/_2{}^0$ abgekühlt hatte, und bei einer 35maligen Vergrößerung eine sehr deutliche kristallinische Beschaffenheit beobachtet hatte; daß dagegen die nicht abgekühlte Substanz aus amorphen Körnchen bestand.

Wir bereiteten aus einer sehr verdünnten Lösung von Fe_2Cl_6 gelatinöses Eisenoxyd und setzten dasselbe (nach Auswaschen) einer künstlichen Kälte aus, zwischen -20^0 und -5^0, während 48 Stunden. Im kalten Winter 1890/1891, bei einer Temperatur zwischen -13^0 und -11^0, setzten wir eine neue frisch bereitete Portion dieser Kälte aus während 4 Tagen, und noch 9 Tage bei -3^0 bis -2^0. Die

[1]) van Bemmelen, Journ. f. prakt. Chem. **26**, 227.
[2]) van Bemmelen, Rec. Trav. Chim. **7**, 82.
[3]) A. de Schulten, Compt. rend. **107**, 72 (1888); **109**, 266 (1890).
[4]) A. Ditte, Compt. rend. **94**, 1310 (1877).
[5]) Ville, Compt. rend. **101**, 375 (1884).
[6]) Doug. Carnegie, Chem. News **60**, 113.
[7]) Luedeking, Am. Ch. J. **13**, 120.
[8]) Journ. Pharm. **20**, 240 (1851).
[9]) Das. **25**, 359 (1853).
[10]) Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. **1**, 275; **2**, 372 (1853).
[11]) Das. S. 373.

Substanz war amorph geblieben; sie zeigte unter dem Mikroskop bei 300maliger Vergrößerung nicht die geringste kristallinische Beschaffenheit. Auch das Verhalten des in dem trocknen Kolloid gebundenen Wassers bei verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfdrucken war dasselbe geblieben, wie aus der folgenden Tabelle erhellt.

Tabelle I.

Temperatur	Druck des Wasserdampfes	a. Gefrorenes Kolloid. Zahl der Mol. H_2O	b. Nicht gefror. Kolloid. Zahl der Mol. H_2O
±15°	Zwischen Filtrierpapier an der Luft schnell ausgepreßt	7,4	>7
±15°	9,374 Mm. = 84%[1])	±7—6,1 (nach 2 Wochen)	±7—6,4 (nach 2 Wochen)
±15°	±70%[2])	4,8—4,2 (nach 3 Monaten)	4,5—4,2 (nach 3 Monaten)
±15°	0,0 Mm.[3])	2,0—1,5 (nach 2 Monaten)	2,0—1,46 (nach 2 Monaten)
100°	In Zimmmerluft	0,97—0,9	—0,96
100°	0,0 Mm.	0,87	1,37—0,96 (nach 24 Stunden)
150°	0,0 Mm.	0,54—0,48	0,57

Zum besseren Verständnis derselben machen wir darauf aufmerksam, daß bei dem kolloiden Eisenoxyd unter diesen Umständen kein stabiles Gleichgewicht zu erhalten ist. Es ist schon von Anfang an nicht homogen[4]); es modifiziert sich fortwährend, und gibt Wasser ab, wenn auch dieser Prozeß Jahre dauert. Wenn also zwei Zahlen angegeben sind, z. B. 2—1,5 (2 Monate) bei 15°, so bedeutet dieses, daß, als der Wassergehalt nach einigen Tagen 2,0 erreicht hatte, er noch weiter abnahm mit abnehmender Geschwindigkeit und nach 2 Monaten 1,5 betrug, ohne daß noch ein vollkommen stabiles Gleichgewicht erreicht war. Bei höheren Temperaturen, 100°, 150° usw. gilt dasselbe; nur gelten da Stunden und Tage, statt Tage und Monate.

Diese Zahlen beweisen, daß das Kolloid durch die Kälte und das

[1]) Bedeutet: 84% des Druckes des bei 15° gesättigten Wasserdampfes. Erhalten durch Hinstellen der Substanz über Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4 . 17 H_2O$.

[2]) Erhalten durch Stehenlassen in gewöhnlicher Zimmerluft in meinem Privat-Laboratorium.

[3]) Desgleichen über konzentrierter Schwefelsäure.

[4]) Brescius, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 3, 272.

Ausfrieren des eingeschlossenen Wassers keine bedeutende Änderung erfahren hat und keineswegs in das Hydrat übergegangen ist. Es verhält sich wie das nicht gefrorene, über dessen Eigenschaften ich auf frühere Mitteilungen verweise.[1])

Ich muß annehmen, daß C. G. Wittstein, Le Roy und Limberger sich durch eine optische Täuschung haben irreführen lassen. Die von Wittstein aus seiner Analyse abgeleitete Formel $Fe_2O_3.3H_2O$ (er trocknete die Substanz nur ½ Stunde lang bei 100°) ist überdies wertlos.

II. Eisenoxyd aus Nitroprussidnatrium.

Bei Behandlung der Kristalle von Nitroprussidnatrium unter vorsichtiger Erwärmung mit starker Kalilauge (von 50 %) lösen sie sich mit gelber Farbe; die Lösung wird bei fortgesetzter Erwärmung allmählich farblos. Sie kann mit Wasser verdünnt und erwärmt werden, ohne etwas abzusetzen. Dagegen scheidet sich aus einer Lösung in verdünnter Kalilauge (mit wenigen Prozenten Kali), amorphes Oxyd ab, worunter sich glänzende Häutchen befinden, welche den Eindruck von Kristallblättchen hervorbringen können. Eine Lösung in 30proz. Kali trübt sich beim Erhitzen plötzlich, und es scheiden sich vornehmlich diese glänzenden Häute ab. Unter dem Mikroskope lassen sich nur amorphe Teilchen erkennen. Ein dichteres (schweres) Oxyd, ohne Häutchen, welches (mikroskopisch beobachtet) aus mehr durchsichtigen Körnchen besteht, läßt sich aus einer 20—30proz. Kalilösung erhalten, wenn sie nicht höher als 70°—80° und sehr anhaltend erhitzt wird.

Es bestätigt sich also auch hier, daß, gemäß der Konzentration der Lösungen, der Temperatur und der längeren Erwärmung, die Abscheidung schneller oder langsamer geht, und das wasserhaltige Oxyd sich in einem mehr oder weniger dichten Zustande abscheidet. Jedoch es gelang nicht, das Hydrat im kristallinischen Zustande zu erhalten.[2])

Wird die alkalische Lösung eingedampft und also stärker erhitzt, dann bildet sich kristallinisches Kaliumferrit (s. unten).

[1]) Rec. Trav. Chim. 7, 106—114. v. Bemmelen: Sur le colloide de l'oxyde ferrique.

[2]) Weith, Ann. Chem. 147, 312 u. Städeler, das. 151, 1, welche die Abscheidung des Eisenoxyds aus Nitroprussidnatrium beobachtet haben, erwähnen nichts davon, daß dieses Oxyd kristallinisch wäre. Pawel, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 1882, 2600, spricht dagegen von „Eisenoxyd, das bei längerem Digerieren in rotes kristallinisches übergeht". (S. 2614.)

III. Eisenoxyd aus den Roussin'schen Salzen.[1])

(Kaliumnitrosoferrosulfür und Ammoniumnitrosoferrosulfür.)

Es wurde aus dem Ammonium- und dem Kaliumsalze bereitet. Das Kaliumsalz (nach Pawel) ergab sowohl mit verdünnter als mit starker Kalilauge nur amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd. Das Ammoniumsalz wurde gelöst in Kalilauge von verschiedener Stärke, von 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 5% und 1%, und längere Zeit auf 90°—100° erwärmt. In der 50proz. Kalilösung fand meist keine Abscheidung von Oxyd statt, indem die Lösung braunrot wurde. Eine Lösung in starker Natronlauge gab nach Verdünnen und fortgesetztem Erwärmen eine Abscheidung von Eisenoxyd, das wieder die glänzenden Häutchen zeigte, die scheinbar kristallinisch, jedoch unter dem Mikroskop amorph waren. Was die übrigen Lösungen anbetrifft, so entstehen in konzentrierterer mehr Häutchen, welche sich mehr an den

1. 40 g $NaNO_2$ (von 95% in 200 ccm Wasser gelöst). — 2. 40 g Amteilen, die leicht mißlingt oder eine geringe Ausbeute gibt. Die ursprüngliche Vorschrift von Roussin (1858) ist zu unbestimmt, wie auch die von Porczinsky (1863), Rosenberg (1879) und Demel (1879). In Pawels Vorschriften (Ber. 1879, 1407, 1949) für das Kalisalz hat sich ein Fehler eingeschlichen. Die letzte von Pawel gegebene Vorschrift (Ber. 1882, 2612) ist brauchbar. Wir fanden jedoch, daß die Bereitung des Ammoniumsalzes die beste Ausbeute liefert, wenn sie wie folgt ausgeführt wird:

1. 40 g $NaNO_2$ (von 95% in 200 ccm Wasser gelöst). — 2. 40 g Ammoniak von 22% zur Hälfte mit H_2S gesättigt und mit 160 ccm Wasser verdünnt. — 3. 105 g $FeSO_4.7H_2O$, gelöst in 800 ccm Wasser. 1. und 2. wurden gemischt und zum Kochen erhitzt, dann 3. in einem Strahle eingegossen. Nun wurde über der freien Flamme rasch erhitzt, so daß die Flüssigkeit unter Zufügen von etwas Ammoniak während $^1/_4$ Stunde lang lebhaft siedete. So rasch wie möglich wurde heiß filtriert, weil sich sonst schon Kristalle absetzten. Bei der Abkühlung kristallisierten 30 g Ammoniumsalz aus und die Mutterlauge war nur schwach gelb gefärbt. Diese Kristalle wurden in Wasser gelöst zu einer nicht zu konzentrierten Lösung, dann abfiltriert und etwas Ammoniak zugemischt. Dann wurden bei langsamer Kristallisation gut ausgebildete Kristalle erhalten.

Wenn dagegen, in Übereinstimmung mit Pawels Vorschrift, 20 g $NaNO_2$ genommen wurden, und die Lösung nicht über freier Flamme gekocht, sondern auf dem Wasserbade erhitzt wurde, schied sich eine beträchtliche Masse Substanz ab, und kristallisierten aus dem Filtrat nur 3 g Salz aus. Als nun diese abgeschiedene Masse mit der Mutterlauge und noch 20 g $NaNO_2$ und etwas NH_3 eine Zeit lang erhitzt wurden, verschwand die Masse größtenteils und wurden noch 10 g Salz erhalten nebst einer sehr wenig gefärbten Mutterlauge. Auf diese Erfahrung ist obige Vorschrift gegründet, die eine größere Menge Nitrit enthält, als Pawel für das Kalisalz angibt.

Glaswänden abscheiden; sind die Lösungen verdünnter, so ist das Oxyd dichter und körniger. Die 1 proz. Kalilösung ergibt das am meisten körnige und am hellsten ziegelrot gefärbte). Auch wird dieses, und zwar noch besser, erhalten, wenn die alkalische Lösung in siedendes Wasser getröpfelt, oder wenn in die siedende Lösung des Salzes die verdünnte Kalilösung getröpfelt wurde. Es war jedoch nicht kristallinisch, nur feinkörnig. Das ausgewaschene und durch Schlämmen von den leichteren Teilen befreite rotbraune Pulver wurde analysiert.

Es hatte aus der Kalilösung eine geringe Menge Kieselsäure, Kalk und Kali absorbiert, die auch durch längeres Auswaschen nicht entfernt wurden. Es enthielt, über Schwefelsäure getrocknet und auf die reine Substanz berechnet:

Tabelle II.

	Aus dem Ammoniumsalze	Aus dem Kaliumsalze
Ausgetrieben bei 100° in einem trocknen Luftstrome	0,26 Mol. H_2O	0,2 Mol. H_2O
Ausgetrieben bei Glühhitze	0,57 Mol. H_2O	0,56 Mol. H_2O
Im ganzen	0,83 Mol. H_2O	0,76 Mol. H_2O
Kali	0,03 Mol. H_2O	nicht best.

Es hatte sich also ein amorphes Eisenoxyd gebildet, das noch nicht 1 Mol. H_2O enthielt. Es zog fast kein Wasser aus der Luft an und stimmt also überein mit dem gewöhnlichen gelatinösen Eisenoxyd, nachdem dieses längere Zeit mit siedendem Wasser behandelt worden ist.[1])

Es ist uns also nicht gelungen, aus den Roussinschen Salzen ein kristallinisches Hydrat abzuscheiden, und es bleibt wahrscheinlich, daß Roussin sich geirrt hat. Analysenzahlen hat er nicht mitgeteilt. Auch aus einer heißen, sauren Eisenchloridlösung, die mit Ammoniak versetzt wird, kann mitunter ein wasserhaltiges Oxyd sich abscheiden, welches flimmert und scheinbar kristallinisch ist; unter dem Mikroskope zeigt es sich als polygone Häute mit scharfen Rändern, oft mit einspringenden Ecken. Diese Art Abscheidung wurde ebenso von Schreinemakers beobachtet bei der wiederholten

[1]) Davies bestimmte auf diese Weise nach 112 Stunden einen Gehalt von 5,77% H_2O = ungefähr $^1/_2$ Mol. und nach 1000 Stunden bei 50°—60° einen Gehalt von 4,1% H_2O. Chem. Soc. 4, 69 (1866).

Die Farbe war auch ziegelrot geworden, das spez. Gew. war auf 4,545 gestiegen.

Bestimmung des Eisenoxyds in einer wässrigen Lösung der Kristalle von $Fe_2Cl_6 . 2\,HCl . 4\,H_2O$, ohne daß die Umstände ermittelt wurden, wobei sie stattfindet, denn oft schied sich nur das gewöhnliche Kolloid ab.

IV. Das Kaliumferrit und das daraus abgeschiedene Eisenoxyd.

Wie oben erwähnt, hat G. Rousseau behauptet, daß er bei sehr hohen Temperaturen (800°—1000°) Eisenoxydhydrat kristallinisch und von der Formel des Göthits, bereitet habe, worin nur eine kleine Menge Wasser durch Kali isomorph vertreten sei. Er behandelte ein amorphes Eisenoxyd, welches ungefähr eine Menge von 2 Mol. H_2O enthielt, mit Ätzalkalien oder mit Alkalikarbonat und Alkalichlorür. Da kolloides Eisenoxyd schon bei 500° alles Wasser abgegeben hat, war diese Behauptung sehr befremdend, um so mehr als unter diesen Umständen eine Alkaliverbindung entstehen muß: Kaliumferrit oder Natriumferrit. Wir haben folgendes beobachtet:

Kaliumferrit. Wenn amorphes Eisenoxyd, wasserhaltig oder wasserfrei, mit starker Kalilauge erhitzt wird, so verschwindet allmählich das Eisenoxyd, und es entstehen Kristalle, in der Form quadratischer Platten, von schwach grüner Farbe.

Sie erreichen eine Seitenlänge von 40 Mikron. Wird das Erhitzen fortgesetzt, und die Kalilösung so weit konzentriert, daß sie beim Abkühlen zu einer festen (nicht mehr viskösen) Masse erstarrt, dann verschwinden die quadratischen Platten allmählich und werden ersetzt durch oktaedrische Kristalle, ebenfalls von schwach grüner Farbe.

Wird Eisenoxyd mit K_2CO_3 und KCl geschmolzen, dann entstehen gleich die oktaedrischen Kristalle, wie aus dem Folgenden erhellt. Ein Überschuß von beiden Salzen wurde mit Eisenoxyd im Platintiegel in einem kleinen Ofen von Hempel geglüht, wobei das KCl sich langsam verflüchtigte. Nach einer halben Stunde war das Fe_2O_3 noch größtenteils amorph; eine halbe Stunde später waren schon durchsichtige lichtgrüne Kügelchen zu sehen; eine halbe Stunde später hatten sich die Kügelchen vergrößert, und waren kristallinisch geworden; nach einer weiteren halben Stunde waren es deutliche oktaedrische Kristalle geworden, von 3—10 Mikron Durchmesser. Bei längerem Erhitzen auf dieselbe Temperatur konnten noch größere Kristalle erhalten werden (von 30 Mikron Kantenlänge). Ob Eisen-

oxyd verwendet wird, das viel oder wenig Wasser gebunden hält — oder das wasserfrei ist, oder so stark geglüht ist, daß es kein Wasser mehr zu sich nimmt und unlöslich in Säuren und von schwarzer Farbe geworden ist, — das alles ist gleichgültig, immer werden dieselben oktaedrischen Kristalle erhalten. Da sie also auch entstehen, wenn K_2CO_3, KCl und Fe_2O_3 ganz wasserfrei gemacht werden, bei einer Temperatur, wobei das KCl sich verflüchtigt, so müssen sie wasserfrei sein und ein Kaliumferrit darstellen, wie sich auch aus der Analyse ergeben hat (s. S. 155).

Werden die Kristalle durch Behandeln mit Wasser von der Gangmasse befreit, oder ziehen sie aus der Luft Wasser an, dann werden sie allmählich braunrot und verlieren in demselben Maße an Durchsichtigkeit. Sie zeigen bald eine trübe Oberfläche. Bei den Platten findet die Änderung rascher statt als bei den Oktaedern.

J. L. C. Schroeder van der Kolk hatte die Güte, die Kristalle optisch zu untersuchen.

Die frisch bereitete Schmelzmasse wurde dazu unter sogenanntem Xylolbalsam fein gerieben, um aller Einwirkung von Feuchtigkeit vorzubeugen. Es gelang auf diese Weise, die Kristalle in noch ganz durchsichtigem Zustande zu erhalten und zu beobachten.

Die Platten sind ziemlich rein quadratisch, deutlich doppeltbrechend, wahrscheinlich rhombisch (∞ P, 0 P). Tetragonal sind sie nicht, weil sie bei gekreuzten Nicols nicht dunkel sind, und nicht hexagonal, weil keine einzelne hexagonale Begrenzung beobachtet wird. Am wahrscheinlichsten sind sie rhombisch (∞ P, 0 P oder $\infty \breve{P} \infty$, ∞ P ∞, 0P, wobei ∞ P ungefähr rechteckig sein muß). Einige löschen nach der Diagonale aus, andere parallel den Seitenkanten.

Der Quadratform der Platten wegen liegt es am meisten auf der Hand, daß die Kristalle dem rhombischen System angehören. Nach den optischen Eigenschaften allein wäre das monokline System auch möglich. Einzelne Platten zeigen eine schiefe Auslöschung (Axendispersion).

Die Oktaeder zeigen keine (oder fast keine) Doppelbrechung. Sie sind also am wahrscheinlichsten regulär.[1])

---

[1]) Da die Dicke der Oktaeder viel größer ist wie die der Platten, und doch die Doppelbrechung nicht (oder wenig) bemerkbar ist, tritt hier vielleicht Dimorphie auf. Wäre die Isotropie der Pyramiden angezeigt, dann wäre solches bewiesen.

Die oktaedrische Form stimmt mit derjenigen des natürlichen Magnesiumferrits[1]) Fe_2O_3MgO — und des von Deville aus Fe_2O_3 und MgO durch Glühen in einem Strome von HCl bereiteten Fe_2O_3MgO (neben Periklas).[2])

Von der Kristallform des Fe_2O_3CaO, durch Percy aus Eisen oder Hämatit mit Kalk bei Weißglut bereitet, ist nur angegeben[3]), daß sie „acicular" war („1—2 inch in length"); sie enthielten noch 1,35% SiO_2 und 0,72% FeO.

Analysiert wurden:

A. Die bei Glühhitze erhaltenen Oktaeder, schnell ausgewaschen, bis die Reaktion auf Chlor ausblieb, und dann auf porösem Porzellan eine kurze Zeit weiter über Schwefelsäure bei + 18° getrocknet. Sie waren nur wenig hygroskopisch. Die Erhitzung bei 100°—150° fand statt im wasser- und kohlensäurefreien Luftstrome (wie auch bei allen folgenden Analysen).

B. Dieselben, nicht auf porösem Porzellan vom anhängenden Wasser befreit, sondern ein paar Tage an die Luft gestellt; sie waren sehr hygroskopisch.

C. Dieselben, mit warmem Wasser digeriert, bis die alkalische Reaktion so gut wie verschwunden war. Über Schwefelsäure getrocknet und wieder der Luft ausgesetzt.

D. Ein Gemisch von Oktaedern und Platten, bereitet mit Kalilösung im silbernen Tiegel, mit warmem Wasser ausgewaschen.

E. Platten, bereitet mit Kalilösung im silbernen Tiegel und ausgewaschen.

F. Platten, ebenso bereitet, sehr lange ausgewaschen, bis die alkalische Reaktion ganz verschwunden war.

Bei D, E und F wurde das amorphe Eisenoxyd, welches noch in gewisser Menge vorhanden war, durch Schlämmen so viel als möglich entfernt.

Die Ergebnisse der Analysen sind in Molekülen, nicht in Prozenten berechnet, und geben also gleich die Zusammensetzung an. Die Kieselsäure ist abgezogen, weil sie wahrscheinlich kein wesentlicher Bestandteil der Verbindungen ist, sondern als „feste Lösung" in der Substanz anwesend ist. Sie betrug 1%—2,5%. Die Spuren von Kalk und Magnesia sind wohl isomorph als Kalzium- und Magnesiumferrit mit kristallisiert.

Da die Prozente nicht angegeben sind, so fehlt dadurch die gewöhnliche Kontrolle der Genauigkeit der Analyse. Um diese Kontrolle zu behalten, ist die Summe der bestimmten Bestandteile in Prozenten angegeben.

---

[1]) Von C. F. Rammelsberg beschrieben (1858).
[2]) Von Deville bereitet 1861. (Reguläre Oktaeder.)
[3]) Percy, Phil. Mag. [4] 45, 455.

Zur Beurteilung der erreichten Genauigkeit, bei diesen wie bei allen folgenden Analysen, teilen wir mit, daß die analysierten Mengen zwischen 1200 und 600 Mg betrugen. Also wird eine Differenz von ± 1 Mg, bei der Analyse gefunden, eine Differenz machen in der berechneten Molekül-Formel:

Für Wasser (bei der Zusammens. $Fe_2O_3H_2O$) von 0,008—0,016 Mol. H_2O.
Für Kali (bei der Zusammens. $Fe_2O_3K_2O$) von 0,002—0,004 Mol. K_2O.
Für Natron (bei der Zusamms. $Fe_2O_3Na_2O$) von 0,003—0,006 Mol. Na_2O.

Ein Fehler von ± 1 Mg macht also nur eine Differenz von 1—2 Hundertstel-Molekül Wasser, und noch weniger für das Alkali, in der in Molekülen angegebenen Zusammensetzung.

Tabelle III.

Auf 1 Mol. Fe_2O_3 enthält die Substanz:

	H_2O im lufttr. Zustande	H_2O im trocknen Raum	H_2O bei 100°	H_2O bei 140° bis 150°	K_2O	CaO	Summe der bei den Analysen bestimmten Bestandt.
	Mol.	Mol.	Mol.	Mol.	Mol.	Mol.	
A	—	0,59	0,59	0,59	0,83	0,01	100,1 %
B	wird sehr naß	±2,5	—	—	0,7	Spur	99,6 „
C	1,84	1,3	1,04	—	0,085	0,015	100,7 „
D	3,1	2,3—1,0	0,7	—	0,04	Spur	99,8 „
E	2,8	1,1	0,7	—	0,06	0,015	100,7 „
F	2,9	1,03	0,7	—	0,01	0,02	101,1 „

Aus A erhellt, daß die anhydrische Kaliverbindung $Fe_2O_3K_2O$, rasch gewaschen und trocken geworden, nur zum kleineren Teil durch das Wasser zersetzt war; 0,8 Mol. K_2O war noch mit dem Eisenoxyd größtenteils chemisch gebunden, oder besser gesagt: für $^8/_{10}$ der Masse war das $Fe_2O_3K_2O$ noch unzersetzt. Darum war die Substanz noch wenig hygroskopisch, das aufgenommene Wasser noch gering und dabei stark gebunden.

Dagegen: wenn die feuchte Substanz einige Zeit liegen bleibt (B), zersetzt sich allmählich das Ferrit, wodurch das Kali frei wird, viel Wasser aus der Luft anzieht, und im trocknen Raum noch viel zurückhält (2,5 Mol.).

Salm-Horstmar hat im Jahre 1852[1]) ein Kalium- und ein

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 55, 346.

Natriumferrit analysiert, das er durch kurzes Glühen von Fe_2O_3 mit Alkalikarbonat erhalten und so schnell wie möglich ausgewaschen hatte. Dasselbe kann also noch nicht kristallinisch gewesen sein. Er fand:

im Kalisalz . . . . . 0,8 Mol. K_2O,
„ Natronsalz[1]) . . . . 0,6 „ Na_2O.

Da nun Schaffgotsch im Jahre 1838 schon bestimmt hat, daß aus Natriumkarbonat durch Fe_2O_3 bei Glühhitze 1 Mol. CO_2 ausgetrieben wird[2]), so ist die Formel des kristallinischen Kalium- oder Natriumferrits ohne Zweifel $Fe_2O_3K_2O$ und $Fe_2O_3Na_2O$.[3])

V. Das Natriumferrit und das daraus abgeschiedene wasserhaltige Eisenoxyd.

Natriumferrit. — Die Bildung dieser Verbindung wurde erforscht beim Erhitzen des Eisenoxyds:

a) mit konzentrierter Natronlauge — im Silbertiegel;

b) mit geschmolzenem NaOH, bei Anfang der Rotglut — im Silbertiegel;

c) mit geschmolzenem Na_2CO_3 und NaCl in einem Hempelschen Ofen — im Platintiegel.

Die Versuche wurden verschiedentlich wiederholt.

a) Die Natronlösung enthielt anfänglich 5—4 Mol. H_2O auf 1 Mol. NaOH.

---

[1]) Ich berechne aus seinen Zahlen 1,0 Mol. Na_2O.

[2]) Pogg. Ann. 43, 117.

Seine Zahlen, in Mg-Mol. umgerechnet, sind die folgenden:

	Mol. Fe_2O_3	Mol. ausgetrieben CO_2
I.	2,6	2,9
II.	3,14	3,34
III.	2,15	2,18

[3]) Löwig hat eine Bereitung von NaOH beschrieben aus Natriumkarbonat und Eisenoxyd. Die Kohlensäure wird ausgetrieben und das Natriumferrit durch Wasser zersetzt. Merkwürdigerweise sieht Mendelejeff (in seinem neu erschienenen Lehrbuch der anorg. Chemie S. 1017) darin eine Kontaktwirkung oder eine Reaktion der folgenden Art: eine geringe Menge Soda mit Fe_2O_3 gibt $Fe_2O_3CO_2$, das in Fe_2O_3 und CO_2 zerfällt, welches von neuem in die Reaktion eingeht usw.

Die erste Einwirkung verrät sich durch das allmähliche Gelbwerden des Eisenoxyds (goldgelb im auffallenden, grüngelb im durchfallenden Lichte). Bald entstehen grünliche Kristalle, Säulen oder Stäbchen[1]), meist zu zwei gekreuzt, von 10—15 Mikron Länge, die bis 30—50 Mikron wachsen. Das amorphe Oxyd verschwindet allmählich ganz. Die Kristalle wurden analysiert; bei fortgesetztem Erhitzen wird das Wasser ausgetrieben und es steigt die Temperatur. Sobald das Aufwallen der Flüssigkeit, durch das Kochen des Wassers verursacht, aufhört, und dabei Dunkelrotglut erreicht ist, werden die Kristalle angefressen, abgerundet und geteilt. Es entstehen nun allmählich dreieckige und hexagonale Platten, die im durchfallenden Lichte, je nach ihrer Dicke, grüngelb, gelb bis rot aussehen. Daneben, oder wohl allein, treten kleinere Kristalle von rhomboedrischer Gestalt auf[1]), von 4—5 Mikron Länge. Beide wachsen weiter. Die hexagonalen Platten zeigen 0 P mit ∞ P oder P; optisch negativ. Nur einzelne haben Stäbchenform.

b) Wenn nun das Fe_2O_3 gleich mit festem Ätznatron (ungefähr $(NaOH)_2H_2O$) erhitzt wird, und das halbe Molekül Wasser rasch ausgetrieben ist, so erscheinen die gekreuzten Säulen nicht, sondern gleich die hexagonalen Platten und die rhomboedrischen Kristalle. Wird der Tiegel über der Gasflamme nicht stark erhitzt, so dauert es wohl zwei Stunden, bis Kristalle erscheinen. Erhitzt man gleich fast bis Dunkelrotglut, so erscheinen die ersten hexagonalen Platten von + 10 Mikrons (wenn die Rhomboeder ausbleiben) ungefähr nach einer halben Stunde, und dann wird die amorphe Masse des Eisenoxyds ziemlich schnell in hexagonale Platten umgesetzt. Die Kristalle wachsen bis zu 25 und 40 Mikron, und auch deutlich in der Dicke. Wir sind noch nicht imstande, genau anzugeben, unter welchen Umständen allein hexagonale oder allein rhomboedrische sich bilden. Oft wurden nur rhomboedrische (oder wenigstens hauptsächlich) erhalten, bisweilen erschienen die beiden nebeneinander. Auch ist es uns vorgekommen, daß erst die Platten und später bei stärkerem Erhitzen

[1]) Diese Säulen sind wahrscheinlich tetragonal, die Kreuze zeigen oft nicht die geringste Differenz. Einachsig. Optisch positiv. (Nach Dr. S. v. d. Kolk.)

[2]) Zwei gegenüberstehende Ecken sind meist abgestumpft. Die Kristalle sind pleochroitisch, sie sind nicht monoklin oder triklin, weil sie fast gerade auslöschen, sie sind wahrscheinlich nicht rhombisch, weil sehr viele das Minimum der Absorption nach der längsten Achse zeigen. Am wahrscheinlichsten sind sie hexagonal. (Nach Dr. S. v. d. Kolk.)

die rhomboedrischen Kristalle hervortraten. Bei der Besprechung der Kristalle von H. Brunck und C. Graebe (s. unten S. 159) kommen wir auf die hexagonalen Platten zurück. (Die ersten sind analysiert sub J. die zweiten sub H, Seite 159.)

c) Es wurde ein Überschuß von Na_2CO_3 und von NaCl gegenüber dem Fe_2O_3 genommen. Das NaCl beförderte die Verflüssigung des Gemisches. Das Eisenoxyd verliert sein Wasser und wird gelbes oder gelbgrünes, noch amorphes Natriumferrit. Bald erscheinen dünne Nadeln[1]) von 2 Mikron Dicke und 12—15 Mikron Länge, die bis 200—300 Mikron wachsen können; auch werden mitunter hexagonale Platten beobachtet. Bei stärkerem Erhitzen im Hempelschen Ofen erscheinen kleine, grünliche, kugelförmige Kristalle, pleochroitisch und stark doppelbrechend, von 2—25 Mikron Durchmesser. Wenn starke Glühhitze vom Anfang an gegeben wird, zeigen sich wohl erst kleine Nadeln, aber nach einer halben Stunde herrschen die kleinen kugelförmigen Kristalle vor. (Siehe Analyse sub K, in Tab. IV.) Daneben fehlen nie einige grüngelbe Nadeln von größerer Dimension. Bei der höchsten Hitze im Hempelschen Ofen schien es, als ob die kugelförmigen Kristalle und die Nadeln einen Anfang von Schmelzung erlitten; zu gleicher Zeit bildeten sich zunehmend kleine, schwarze Körper, scheinbar amorph. Als bei einem Versuch der Zutritt von Sauerstoff mangelhaft gewesen war, ergab sich die schwarze Masse als ein magnetisches Eisenoxyduloxyd, frei von Natron (siehe Analyse L unten), mit noch etwas Natriumferrit gemischt. Bei genügendem Zutritt von Sauerstoff war das schwarze Pulver nicht magnetisch. Ob bei hoher Temperatur das Natriumferrit sich wieder in Fe_2O_3 und Na_2O spaltet, müssen wir noch untersuchen.

Die Analysen der Kristalle ergaben folgendes:

(Hierzu Tab. IV., siehe nebenstehend oben.)

Diese Analysen beweisen, daß die verschiedenen Kristallformen, Säulen, hexagonale Platten, rhomboedrische und kugelförmige Kristalle, Nadeln, alle zur nämlichen Verbindung, anhydrisches $Fe_2O_3 . Na_2O$, gehören. Sie werden durch Wasser zersetzt, jedoch langsamer als das Kaliumferrit. Die Säulen von G^1 und die rhomboedrischen Kristalle von H waren schon zu einem Drittel zersetzt, als sie über Schwefelsäure gestellt wurden. Das Eisenoxyd dieses zersetzten Teils in G^1 hielt bei 15° im Vakuum $2^2/_3$ Mol. H_2O fest (auf 1 Mol. Fe_2O_3),

[1]) Die Nadeln sind schwer bestimmbar. Sie löschen gerade aus; können also rhombisch oder hexagonal sein. (S. v. d. Kolk.)

Tabelle IV.

Im Wasserdampf-Vakuum bei 15° getrocknet. Auf 1 Mol. Fe_2O_3

	Mol. Natron	Mol. H_2O über 100° ausgetr.[1])	Mol. H_2O bei 100° ausgetr.[1])	Summe der bestimmten Bestandteile	Bemerkung
G^1 Gekreuzte Säulen von ± 15 Mikron	0,65 Na_2O	0,60 H_2O	0,34 H_2O	100,2%	waren noch ziemlich feucht, als sie über Schwefels. gestellt wurden
G^2 gekreuzte Säulen von 30—40 Mikron	0,88 Na_2O	0,2 H_2O	0,08 H_2O	99,5%	so schnell als möglich ausgewaschen und ausgepreßt
H rhomboedrische Kristalle	0,65 Na_2O	0,33 H_2O	0,41 H_2O	100,0%	—
J hexagonale Platten von ± 40 Mikron	0,92 Na_2O	0,107 H_2O	0,0 H_2O	100,5%	wenig hygroskopisch
K kugelförmige Kristalle	0,95 Na_2O	0,02 H_2O	0,06 H_2O	99,8%	dasselbe
L schwarze Substanz magnetisch	1 Ml. Fe_3O_4 auf 0,31 Ml. $Fe_2O_3 \cdot Na_2O$			100,2%	dasselbe

in H etwa 2 Mol. Bei 100° hielt G^1 davon (auf 1 Mol. Fe_2O_3) noch 1¾ Mol., und in H fast 1 Mol. Wasser fest. Dieses Verhalten beweist, daß in G^1 und H amorphes wasserhaltiges Eisenoxyd entstanden war, und daß außerdem in G^1 die Kristalle durch zu langsames Austrocknen über Schwefelsäure noch weiter zersetzt worden waren, so daß die Menge von 0,94 Mol. H_2O auch teilweise auf Rechnung des freigewordenen, aber nicht entfernten Na_2O gestellt werden muß. Die größeren und viel schneller ausgewaschenen und ausgepreßten Säulen G^2 und die hexagonalen Platten J waren nur zu ± 1/10 zersetzt, und dieses Zehntel enthielt nur wenig mehr als 1 Mol.

[1]) Die Summe der Mol. H_2O in der dritten und in der vierten Spalte machen also den ganzen Wassergehalt aus bei 15° im trocknen Raum.

H_2O. Die kugelförmigen Kristalle K waren vom Wasser fast noch nicht angegriffen; sie waren bei einer höheren Temperatur gebildet.

Die Beobachtungen weisen darauf, daß die Temperatur den größten Einfluß auf die Verschiedenheit der Kristallformen hat. Die Säulen entstehen bei der niedrigsten, die kugelförmigen Kristalle bei der höchsten der angewandten Temperaturen. Für die anderen ist die Aufeinanderfolge unsicher, und die Versuche laufen auseinander. Dies kann den ungleichen Temperaturen in verschiedenen Teilen des Tiegels zugeschrieben werden. Daß die Formen ineinander übergehen können, ist außer Zweifel. Daß die Form der hexagonalen Platten bei $\pm 400^0$ die stabilste ist, wird dadurch wahrscheinlich, daß H. Brunck und C. Graebe in ihrem Sodabadkessel, nachdem dieser monatelang im Gange gewesen war, eine so große Menge Kristalle nur von dieser Form gefunden haben.[1]) Weiter ist es merkwürdig, daß wir oft beim höheren Erhitzen Kristallskelette beobachtet haben. Auf diesem Gebiete bleibt auch beim Kalium- und Natriumferrit noch viel zu untersuchen übrig. — Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die meisten der beobachteten Kristallformen dem hexagonalen System angehören.

Die hexagonalen Kristalle (von zwei Bereitungen) von Natriumferrit, die nach der Analyse nur 5% durch Wasser zersetzt waren, hatten, nach Trocknen über Schwefelsäure, ein spez. Gew. bei 19°.

I. 4,05
II. 4,09.

(Die Bestimmung geschah im Pyknometer unter Äthylenbromür.) Um das spezifische Gewicht des Hydrats zu bestimmen,

---

[1]) Wir haben die Bereitung sehr oft wiederholt, um hexagonale Platten zu gewinnen, wobei freilich oft nur rhomboedrische entstanden. Die in Arbeit genommene Menge muß nicht zu groß sein, das sogenannte Ferrum karbonikum der Apotheken bewährte sich am besten. Auch Ferrisulfat ist brauchbar, wenn man es in die Schmelze bringt, nachdem diese erst etwas abgekühlt ist, damit die chemische Reaktion zwischen dem Sulfat und dem Ätznatron keine zu hohe Temperatur hervorbringe. Also scheint ein sehr fein verteiltes Eisenoxyd und eine Temperatur, die nicht viel über 400° geht, für die Bildung der hexagonalen Platten günstig zu sein. Eine Menge von 3 g Fe_2O_3 auf 25 g Ätznatron ist zu empfehlen.

Natriumferrit von der Kristallform des Eisenglimmers wurde schon von Hauer i. J. 1854 erhalten durch Erhitzen von Fe_2O_3 mit Natriumborat. Er hielt es jedoch für Eisenoxyd (Wien. Acad. 13, 456). Auch Daubrée erhielt Eisenglimmer aus Fe_2Cl_6 und Kalk, welches wahrscheinlich Kalziumferrit gewesen ist. Wir haben uns überzeugt, daß rote hexagonale Platten nach Hauers Methode entstehen.

wurde die Substanz von II mit kaltem Wasser zersetzt. Nach einer Digestion während 12 Tagen war die Zusammensetzung geworden $FeO_3 . 0{,}95\, H_2O . 0{,}05\, Na_2O$. Das spez. Gew. (unter Wasser) dieser Kristalle betrug (Schwefelsäure-trocken)

bei 14° . . . 3,72.

Das spez. Gew. der Kristalle von Brunck und Graebe betrug nach unserer Bestimmung (Schwefelsäure-trocken)

bei 19° . . . 3,74

während die Herren H. Brunck und C. Graebe angeben

2,91.

Die Kristalle sanken in Methylenjodür von 3,32 spez. Gew. bei 22° unter.

Wenn die Metamorphose der Kristalle von Natriumferrit in Hydrat ohne Volumänderung stattfände, würde das spez. Gew. des letzteren 3,27 betragen; es erfolgt also eine Kontraktion.

Es war die Frage, ob die hexagonalen Kristalle des Natriumferrits, nachdem sie durch Einwirkung von Wasser in Hydrat übergegangen sind, aus einer konzentrierten Lösung von Ätznatron wieder Natron aufnehmen; ob also der Prozeß umkehrbar ist.

Dazu wurden 5 g Kristalle von Brunck und Graebe zwei Tage anhaltend geschüttelt mit 21,336 g Lösung, die 450,7 Mg NaOH im Gramm enthielt. Nach dem Versuch war der Gehalt 440,7 Mg. Wenn man annimmt, daß das Wasser der Kristalle in die Lösung übergegangen und durch Na_2O ersetzt wäre, dann berechnet sich der Gehalt auf 396 Mg — wenn dagegen die Natronlösung das Wasser ohne Ersetzung zu sich gezogen hat auf 438 Mg — wenn auch der kleine Natrongehalt der Kristalle in Lösung gekommen ist, auf 441, also gerade soviel wie beim Versuch gefunden ist. Es ist also wahrscheinlich, daß die starke Lösung des Natrons, bei gewöhnlicher Temperatur, den Kristallen Wasser entzogen hat ohne Ersetzung durch Na_2O.

Die Kristalle nehmen, wenn sie durch kurze Glühhitze das Wasser verloren haben, dasselbe nur in geringer Menge wieder auf. Mit Wasser digeriert, hielten sie zurück:

Bei 15° an der Luft . . .	0,5	Mol. H_2O
„ 15° im Dampfvakuum .	0,25	„ „
„ 100°	0,2	„ „

Schon seit längerer Zeit war es bekannt, daß ein durch Glühen in Säuren unlöslich gewordenes Eisenoxyd durch Erhitzen mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge wieder leicht löslich wird.[1]) Das

[1]) Classen, Z. anal. Ch. 17, 182.

ist jetzt erklärlich. Die dunkelbraune, ja schwarze Farbe des stark geglühten Eisenoxyds wird dabei gelb, und es bildet sich Ferrit, das durch die schwächste Säure schon zersetzt wird.

VI. Die Rousseauschen Kristalle.

Es hält jetzt nicht schwer, G. Rousseaus Resultate zu deuten. — Rousseau hat ungefähr dieselben Zahlen erhalten wie wir, als er die Kristalle analysierte, die er durch Erhitzen von wasserhaltigem Eisenoxyd mit Ätzalkalien oder mit Alkalikarbonat und Chlorkalium bei 800—1100° bereitete und darauf mit Wasser auswusch und bei 100° trocknete. Er fand auf 1 Mol. Fe_2O_3 zwischen 1,6 und 0,56 Mol. H_2O, und von 0,15—0,06 Mol. K_2O oder Na_2O. Man vergleiche damit die Zahlen der Tabelle III, Analysen C, D, E und F. (Seite 155.)

Rousseau hegt die Meinung, daß seine Kristalle die Zusammensetzung eines Hydrats haben, in welchem nur einige Hundertstel Prozent durch Alkali äquivalentgemäß ersetzt sind. „La constitution en est complexe, mais ramenable à des formules simples — comparables à celles des diverses hydrates ferriques connues.“ Bei 1100° sollte er einmal ungefähr die Zusammensetzung des Göthits, $Fe_2O_3H_2O$, erhalten haben. Ja, wenn er eine Zusammensetzung findet:

$$Fe_2O_3 . 0{,}07\,Na_2O . 0{,}93\,H_2O = 14\,(Fe_2O_3) . 13\,(H_2O) . Na_2O,$$

so meint er, daß diese letzte Formel die richtige Molekularformel ist, und daß ein 14mal polymerisiertes Hydrat vorliegt, in welchem $^1/_{14}$ durch Na_2O ersetzt ist. Er nimmt an, daß dieses Wasser schon in den Kristallen enthalten ist, wenn sie sich im Schmelztiegel bilden. Wie es möglich wäre, daß ein Hydrat, das nachher schon bei 100°—150° den größten Teil und bei 400° den Rest seines Hydratwassers verloren hat (wie Rousseau selbst beobachtet hat), bei 800° und darüber entstehen sollte, das läßt er unberührt. Es ist klar: Rousseau hat keinen Göthit bereitet, sondern Kalium- oder Natriumferrit, die er mit Wasser zersetzt hat. Seine Kristalle waren Pseudokristalle, die amorphes wasserhaltiges Eisenoxyd umschlossen und dessen Wassergehalt ganz zufällig gewesen ist.[1]) In seiner letzten Abhandlung[2]) teilt er

[1]) Dasselbe gilt wohl für die „Série de Manganites hydratés“, die Rousseau angeblich aus K_2MnO_4 bereitet haben will, z. B.

$$12\,(MnO_2) . 4\,(H_2O) . Na_2O.$$

Compt. rend. 112, 525 u. 113, 643 (1891).

[2]) Compt. rend. 113, 643 (1891).

jedoch mit, daß man ihn darauf aufmerksam gemacht habe, daß das Wasser beim Auswaschen eingetreten wäre. Trotzdem meint er, seine Behauptung festhalten zu können auf Grund des folgenden Versuchs. Er behandelte die Schmelzmasse aus dem Tiegel, sobald sie abgekühlt war, mit kristallisierbarem Glyzerin und nachher mit absolutem Alkohol, um die Kristalle rein abzusondern, bei Abwesenheit von Wasser oder Wasserdampf. Nachdem sie bei 100° getrocknet waren (im trockenen Luftstrom?), hat er sie geglüht und das ausgetriebene Wasser gewogen. Er erhielt:

	I. Nach Behandeln mit Glyzerin usw.	II. Nach Behandeln mit Wasser	Diff.
Aus bei 800° bereiteten Kristallen	9,68% = 0,96 Mol. H_2O	14,5 % = 1,6 Mol. H_2O	4,8%
Aus bei 1100° bereiteten Kristallen	5,87% = 0,53 Mol. H_2O	8,76% = 0,85 Mol. H_2O	2,8%

und schließt daraus, daß wirklich bei diesen hohen Temperaturen 1,6 und 0,85 Mol. H_2O in den Kristallen enthalten sind, nebst einer kleinen Menge Kali. Das noch fehlende Wasser in I sollte das Glyzerin an sich genommen haben; denn siedendes Glyzerin dehydratiert allmählich Eisenoxydhydrat.

Diese Methode, durch Behandlung mit Glyzerin und absolutem Alkohol die Schmelzmasse zu lösen, ohne daß die Kristalle mit Wasser in Berührung kommen können, ist gewiß ungenügend. In der Schmelzmasse muß Kaliumferrit enthalten gewesen sein. Mit diesem könnten Glyzerin und absoluter Alkohol unter Wasserbildung eine Kaliumverbindung erzeugen. Dieses Wasser könnte durch das freiwerdende Eisenoxyd gebunden werden. Man bedenke doch, daß wenigstens $^1/_2$ Mol. H_2O durch wasserfreies Eisenoxyd (das hier im Status nascens sich ausscheidet) sehr stark gebunden wird (siehe Tab. I und II auf S. 148 und 151). Wenn auch trockenes Kolloid des Eisenoxyds beim anhaltenden Kochen mit Glyzerin Wasser abgibt, so schließt das nicht aus, daß es bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es aus dem Kaliumferrit anhydrisch frei wird, auch bei Anwesenheit von Glyzerin oder absolutem Alkohol Wasser aufnimmt. Dazu kommt noch die große Hygroskopizität von Glyzerin und von absolutem Alkohol. Der Versuch kann also für Rousseaus Ansicht nichts beweisen.

G. Rousseau hat noch mitgeteilt[1]), daß er ein kristallinisches

[1]) Compt. rend. 113, 643 (1891).

Eisenoxyhydrat $Fe_2O_3H_2O$ (die Zahlen seiner Analyse hat er nicht mitgeteilt) aus Ferrioxydchlorür bekommen hat — nämlich aus kristallisiertem $(Fe_2O_3)_2Fe_2Cl_6 3H_2O$ und aus $(Fe_2O_3)_2Fe_2Cl_6$ — durch sehr lange fortgesetztes Kochen mit Wasser (150—200 Stunden). Die Kristalle hatten dann alles Chlor verloren und dennoch ihre Form behalten. Die Bestätigung, ob sie dabei durchsichtig geblieben und nicht pseudokristallinisch geworden, wäre nicht unerwünscht. Daß daraus abgeleitet werden kann, daß diesem Eisenoxyd die dreifache Formel $(Fe_2O_3H_2O)_3$ zukommt, ist wohl eine zu weit gehende Hypothese.

VII. Die Kristalle von Brunck und Graebe im Sodaschlamm, und im Karnallit.

Die Analysen, welche H. Brunck und C. Graebe von ihren Kristallen machten, nachdem sie mit heißem Wasser ausgewaschen waren, entsprechen der Formel $Fe_2O_3 . H_2O$. Sie fanden 10,1—10,3 % Wasser (berechnet 10,11%). Von den 90% Fe_2O_3 waren 1,6—1,8% durch Mn_2O_3 vertreten. Die Kristallform war die des Eisenglanzes.

Herr Brunck war so liebenswürdig, uns von den erwähnten Kristallen eine nicht unbedeutende Menge zu schicken und uns, auf unsere näheren Erkundigungen danach, mitzuteilen, daß diese Kristalle sich in einem sogenannten Ätznatronbad gebildet hatten. Die geschmolzene Masse füllte den Zwischenraum zwischen zwei eisernen Kesseln und wurde auf einer Temperatur von über 400° gehalten. Die Kristalle wurden erst beobachtet, nachdem das Bad monatelang in Benutzung gewesen war, gelegentlich einer Reperatur des Kessels. Sie fanden sich in reichlicher Menge in dem Ätznatron verteilt.

J. L. C. Schroeder v. d. Kolk beobachtete bei diesen Kristallen ganz die nämlichen Flächen wie bei den von uns bereiteten hexagonalen Platten des Natriumferrits, 0 P mit ∞ P oder P; einzelne hatten Stäbchenform. Die Bildung von $Fe_2O_3H_2O$ auf diese Weise war vollständig unbegreiflich. Erst als es uns gelungen war, die hexagonalen Platten des Natriumferrits zu bereiten, und wir die Einwirkung von Wasser darauf untersucht hatten, ergab sich die Erklärung.

Herr Trommsdorff (in Erfurt) hatte die Güte, uns den Schlamm aus einem Kessel zu besorgen, worin Ätznatron bereitet wurde. Es war vom eingeschlossenen Eisenoxyd rötlich gefärbt und dieses war größtenteils amorph. Durch Schlämmen gelang es, daraus eine kleine Portion kristallisiertes Oxyd zu sammeln. Schroeder v. d. Kolk

beobachtete darin außer den hexagonalen Platten viele Stäbchen, oft wetzsteinförmig. Diese letzten zeigen ∞P mit $0P$ oder P; sie sind abgestumpft nach $0P$; optisch negativ. Diese Stäbchen zeigen die Polarisationsfarben besser als die Platten, weil sie ∞P ausgebildet haben.

Die Kristallform des Eisenoxyds, welches im roten Karnallit von Staßfurt vorkommt, ist genau dieselbe. Wir haben aus einigen Stücken durchscheinenden Karnallits, die wir besaßen, die Kristalle gesammelt. Ihr Gewicht war leider nicht über 18 mg. Einige Kilo roter Staßfurter Karnallit, die Herr Stürtz zu Bonn uns besorgte, waren leider zu reich an Einmischungen von organischen Gebilden, Gips und amorphem Eisenoxyd, und dagegen zu arm an Kristallen, um die letzteren durch Schlämmen sammeln zu können. Wir konnten also bis jetzt nicht untersuchen, ob sie wasserfrei oder Hydrat sind. Die Kristallformen, die wir beobachteten, ganz wie sie von E. Bischoff mit ihren roten und gelben Farben abgebildet sind[1]), stimmen vollständig mit denen der hexagonalen Platten usw. des Natriumferrits überein, weshalb wir auch auf diese Abbildung verweisen.

Wenn man bedenkt, daß die Kristalle von Brunck und Graebe sich im geschmolzenen, wasserfreien, auf $\pm 400^0$ erhitzten Ätznatron gebildet haben, so ist nicht annehmbar, daß sich dabei Hydrat gebildet hätte. Es muß Natriumferrit entstanden sein und erst später, nachdem sie aus der Schmelzmasse gesammelt waren, müssen die Kristalle durch Waschen mit Wasser das Natron gegen Wasser bis auf eine kleine Menge ausgetauscht haben.

Um diese Voraussetzung zur Sicherheit zu machen, haben wir 1. die Kristalle von Brunck und Graebe[2]) analysiert (M), nachdem dieselben mit viel Wasser ausgekocht waren (N), 2. unsere hexagonalen Platten von Natriumferrit mit heißem Wasser behandelt. Eine frisch bereitete, schnell ausgewaschene Menge Kristalle von $\pm$ 25 Mikron, die also nach Analyse H oder I (Seite 159) aus $Fe_2O_3 . Na_2O$ bestand, wurde etwa 12 Stunden mit heißem (nicht siedendem), fünfmal erneuertem Wasser digeriert und dann auf porösem Tone getrocknet (O):

---

[1]) E. Bischoff, Die Steinsalzwerke bei Staßfurt. Halle 1864. Siehe die kolorierte Abbildung auf der letzten Seite.

[2]) Den Mangangehalt (1,6—1,8% nach Br. und Gr.) haben wir nicht bestimmt, weil das Molekulargewicht von Fe_2O_3 und Mn_2O_3 so wenig differiert, und alles als Fe_2O_3 in Rechnung gebracht.

Tabelle V.

Lufttrocken	Auf 1 Mol. Fe_2O_3				Summe der bestimmten Bestandteile
	Mol. Na_2O *)	Mol. H_2O über 100° ausgetrieben	Mol. H_2O bei 100° ausgetrieben	Mol. H_2O bei 15° im Dampfvakuum ausgetrieben	
M^a Kristalle von Br. u. Gr.†)	0,076	0,76	0,19	0,3	99,9%
M^b dieselben	0,078	0,755	0,18	0,3	100,1%
N Kristalle von Br. u. Gr. mit Wasser ausgekocht	0,033	0,58	0,39	0,31	99,8%
N′ dieselben dreimal ausgekocht	0,022	0,61	0,16	0,43	99,7%
O unsere hexagonalen Kristalle von $Fe_2O_3Na_2O$ mit Wasser heiß digeriert . . .	0,040	0,60	0,38	0,3	100,5%

†) Bei den Kristallen M war ± 0,5% unlösliche Substanz, Sandteilchen usw.

*) Nebst Spuren von CaO, MgO und bei O von Ag_2O.

Die Kristalle M von Brunck und Graebe waren also noch nicht frei von Natron und nicht so weit umgesetzt wie die unsrigen von O. Als wir die ersteren mit Wasser auskochten (N), erhielten wir von den 0,076 Mol. Na_2O ein Drittel im ersten Absud gelöst, und ein Zehntel im zweiten Absud; es blieben noch 0,033 Mol. übrig.

Die Kristalle von O waren noch durchscheinend, sie reflektierten das auffallende Licht sehr stark (wie vorher) und zeigten dieselben optischen Eigenschaften wie die von M.

Scheinbar waren die Kristalle des Natriumferrits nach der Umsetzung durch Wasser unverändert geblieben. Die Menge Wasser, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure in denselben verblieben ist, beträgt nach Abzug des noch anwesenden $Fe_2O_3 . Na_2O$:

		wovon bei 100° ausgetrieben
M . . .	1,03 u. 1,01 Mol. . . .	0,19
N . . .	1,00 Mol.	0,39
O . . .	1,02 Mol.	0,38

also ein Molekül. Auf diesen Gehalt kommen wir unten ausführlich zurück (Seite 169—171).

Es ist also bewiesen, daß die Kristalle aus dem Ätznatronkessel von Brunck und Graebe ein sekundäres Produkt gewesen sind. Das

Eisen der Kesselwand, teilweise metallisch, teilweise oxydiert, hat sich im schmelzenden Natron gelöst[1]) und ist als hexagonales Ferrit auskristallisiert; diese Kristalle sind herausgenommen und mit der Absicht, sie von der Schmelze zu trennen und zu reinigen, abgewaschen und dabei umgesetzt worden.

Von den Kristallen, die im Sodaschlamm vorkommen, muß dasselbe gelten. Sie müssen ursprünglich Natriumferrit gewesen und in die Wasserverbindung umgesetzt worden sein. Daß so viel amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd dabei war, läßt sich erklären aus der gewöhnlichen Oxydation, und außerdem wie folgt:

Wenn man die mit Eisenoxyd gekochte sehr starke Natronlösung mit sehr wenig Wasser verdünnt und abgießt, und dann mit Wasser weiter verdünnt, so scheidet sich allmählich — um so langsamer, je geringer die Verdünnung ist — ein amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd ab.[2]) Also enthält der Schlamm das Eisenoxyd aus den Ferritkristallen und auch aus der Ätznatronlösung, das erste kristallinisch, das zweite amorph.

Bis wir die Kristalle aus dem Karnallit analysiert haben, enthalten wir uns der Betrachtungen über die Bedingungen ihrer Bildung in der Lösung der Abraumsalze.

VIII. Göthit (natürliches Eisenoxydhydrat).

Bevor wir auf die Konstitution des hydratischen Eisenoxyds, aus dem Kalium- und Natriumferrit gebildet, näher eingehen, ist es nötig, das Verhalten des natürlichen Hydrates, des Göthits, zu untersuchen. Weil er sehr dicht (spezifisches Gewicht 4,0—4,4) und in gut ausgebildeten Kristallen vorkommt, war zu erwarten, daß er sich als ein echtes Hydrat kennzeichnen und sein Hydratwasser nur bei einer bestimmten und höheren Temperatur zu verlieren anfangen würde. Wir wählten dazu schön kristallisierten Göthit von Lostwiethiel (Cornwales).

Er verlor im trockenen Raum nichts bei 15°, 68°, 100°, 130°, 150°, 170°, 190°, 210°, 230°, 250°. Erst bei 280° war ein geringer Verlust bemerkbar. Bei 300° und 310° entsprach der Verlust — bei einem ziemlich regelmäßigen Gang — in ungefähr 5—6 Stunden

[1]) Schon Gay-Lussac und Thénard haben 1811 diese beiden Reaktionen beobachtet und erklärt. Vgl. Recherches physiques et chimiques. Paris 1811, S. 94 u. 95.

[2]) Wir haben die Angabe von Löw bestätigt. Z. anal. Ch. 1870, S. 463.

0,96 Mol. H_2O; in jeder Stunde $\pm$ 0,2 Mol. Dann hörte die Zersetzung auf (sechs Stunden wurde noch erhitzt). Es war dann noch 0,12 Mol. H_2O im Oxyd zurückgeblieben, das durch Glühen ausgetrieben wurde.[1])

Es ergab sich also, daß das Oxydmonohydrat sich bei $\pm$ 300° langsam mit wenig abnehmender Geschwindigkeit zersetzt. Jedoch kann man noch nicht behaupten, daß bei dieser Temperatur das Anhydrid vollständig erreicht wird. In dieser Hinsicht sei daran erinnert, daß nach van Bemmelens Versuchen das kristallinische $BeO . H_2O$ und das kristallinische $Al_2O_3 . H_2O$, deren Entwässerung im trockenen Raum resp. bei $\pm$ 215° und $\pm$ 175° anfängt, einem Zersetzungsgang folgen, der eine viel bedeutendere Abnahme der Geschwindigkeit zeigt.[2])

Bei dem Aluminiumoxyd treten überdies, wenn die Temperatur allmählich erhöht wird, noch Maxima im Zersetzungsgange bei $\pm$ 220° und über 320° auf.

Es scheint also ein wichtiges Faktum zu sein, daß bei dem natürlichen Eisenoxydmonohydrat (dem Göthit, der schon ursprünglich eine große Dichte hat) der Zersetzungsgang bei 300°, obgleich sehr langsam, doch ziemlich regelmäßig ist (siehe hierüber S. 174).

IX. Die Konstitution der aus dem Kalium- und Natriumferrit gebildeten Verbindung von Fe_2O_3 mit H_2O.

Jetzt ist die Frage zu behandeln, inwieweit aus dem Kalium- und Natriumferrit durch Einwirkung von Wasser nur ein amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd oder unter Umständen ein wahres Hydrat, d. h. eine chemische Verbindung von Fe_2O_3 mit H_2O entsteht.

---

[1]) Wir benutzten dazu drei kupferne Luftbäder. Das erste für 50° bis 150° hat van Bemmelen beschrieben in Z. physiol. Ch. 7, 503 1883. Das zweite (für 150°—250°) ist ein kupferner Kasten mit doppelter Luftwand, worin sich drei Thermometer befinden; das eine steckt in dem Wägefläschchen, durch welches ein Strom trockner Luft geht, und welches ganz bequem eingestellt und herausgenommen werden kann. Das dritte Luftbad, für 250°—325°, ist ein runder, mit einer Türe geschlossener Kasten, umgeben von drei beweglichen Seitenplatten und drei beweglichen Ringbrennern. Drei Thermometer stecken im Kasten, das eine im Wägefläschchen, welches auf einer tönernen Unterlage steht und mit einer Korkzange bequem herausgenommen und eingestellt werden kann.

[2]) Beim Berylloxydhydrat, auf 215°—220° erhitzt, betrug der Wasserverlust, jedesmal nach zwei Stunden 0,477—0,178—0,11—0,033—0,02—0,002 Mol., zusammen 0,82 Mol. H_2O. (Journ. f. prakt. Chem. N. F. 26, 227 (1882).

Von beiden Ferriten in ihren verschiedenen Kristallformen wird die Form bei der Umsetzung bewahrt. In vielen Fällen ist jedoch der Kristall eine Pseudoform geworden.

Die Platten A und die Säulen G^1 werden am schnellsten durch Wasser angegriffen und das Kali daraus gelöst. Je weniger Kali jedoch zurückgeblieben ist, je schwerer wird es durch Wasser entfernt. Sobald nun die Platten A, die Oktaeder B und die Säulen G^1 durch Anziehen von Wasser an der Luft oder durch Behandlung mit Wasser braunrot geworden sind, hört ihre Durchsichtigkeit auf, und damit die Erscheinungen, welche sie im polarisierten Lichte zeigen. Es sind Pseudokristalle geworden; durch leises Zerdrücken zerfallen die Platten (A) in die kleinsten amorphen Teilchen. Das Eisenoxyd hat Wasser aufgenommen, aber die Verbindung ist eine amorphe geworden. Es muß sich also auch die Zusammensetzung und die Eigenschaften des trocken gewordenen amorphen Kolloids mehr oder wenig vollständig zeigen.

Wir wollen dafür die Pseudokristalle C, D, E, F, aus den Platten und Oktaedern des Kaliumferrits durch Digerieren mit warmem Wasser erhalten, mit dem Kolloid und mit dem durch die Zeit modifizierten Kolloid vergleichen.[1]) Die Pseudokristalle C, D, E enthielten nicht mehr als 0,04—0,08 Mol. K_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3, F nur 0,01 Mol. K_2O. Sie bestanden also fast vollständig aus der Verbindung von Fe_2O_3 mit Wasser.

Tabelle VI.

Temperatur	Druck des Wasserdampfes	Auf 1 Mol. Fe_2O_3			
		I. Frisches Kolloid (bei 15° trocken gew.)	II. Kolloid, 6—7 Jahre alt	III. Frisches Kolloid bei 100° getrocknet und wieder mit Wasserdampf bei 15° gesättigt	IV. Pseudokristallin. aus Kaliumferrit C, D, E, F (s. Tab. III, S. 155)
		Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
15°	± 70%	4,4	1,6	2,9	2—3
15°	0	>2—1,5	1,04	1,3—1,0	1,1—1,0
100°	An der Luft	1—0,9	0,8	0,87	0,7
100°	0	0,87— ?	0,45	—	—
150°	An der Luft	0,57—0,48	0,42	—	0,4

Wo in I, II, III zwei Zahlen angegeben sind, hat dies dieselbe Bedeutung, wie oben mitgeteilt ist.

[1]) Siehe van Bemmelen, Sur le Colloide de l'oxyde ferrique. Rec. Trav. Chem. 7, 106—114 (1888).

Es folgt aus diesen Zahlen, daß das Eisenoxyd in den Pseudokristallen sich, was seinen Wassergehalt anbetrifft, in Gleichgewicht stellt mit dem Druck des Wasserdampfes bei den verschiedenen Temperaturen, in derselben Weise, wie solches den Kolloiden eigen ist. Bei 15° über Schwefelsäure (wenn also der Druck des Wasserdampfes praktisch = 0 ist), nähert sich die Zusammensetzung dem Grenzwerte $Fe_2O_3H_2O$, wie beim Kolloid, wenn dieses durch jahrelanges Liegen oder durch Erhitzen auf 100° in einen stabileren Zustand gekommen ist. Es zieht dann bei 15° aus einem Raum, für $\pm 70\%$ mit Wasserdampf gesättigt, soviel Wasser an, wie frisches Kolloid, das bei 100° getrocknet gewesen ist, und verliert bei 100° noch etwas mehr Wasser, als dieses letztere.

Diese Beobachtungen beweisen genügend, daß von einer homogenen Substanz und normalen chemischen Verbindung, von einem wahren Hydrat also, hier gar keine Rede ist.

Die Kristalle des Kaliumferrits enthalten kleine Mengen Kieselsäure, Kalk, Magnesia, aus der nicht ganz reinen Kalilösung herstammend. Man darf annehmen, daß kleine Mengen Kalziumferrit, Magnesiumferrit isomorph mit Kaliumferrit zusammenkristallisiert sind. Wie und womit die Kieselsäure gebunden ist, läßt sich nicht sagen (isomorph oder nur als Ferrisilikat?). Nach der Zersetzung mit Wasser und der Umsetzung des Eisenoxyds in amorphe Substanz muß diese amorphe Substanz die Basen absorptiv gebunden halten[1]), und dieses um so stärker, je weniger Basis anwesend ist. Darum werden die kleinen Mengen Kalk und Magnesia in den Pseudokristallen wiedergefunden, und darum ist das Kali so schwierig durch Auswaschen zu entfernen.

Die hexagonalen Platten (J) des Natriumferrits behalten nicht allein ihre Kristallform, sondern auch ihre Durchsichtigkeit und optischen Eigenschaften, nachdem sie durch Einwirkung des Wassers in die Wasserverbindung umgesetzt sind. Es war also zu erwarten, daß in diesem Falle eine homogene Verbindung gebildet wird, nämlich das kristallinische Monohydrat (keine pseudokristallinische Substanz), und daß dementsprechend die Verbindung nicht hygroskopisch, sondern bis zu einem gewissen Maximum von Temperatur und Minimum von

[1]) Siehe van Bemmelens Abhandlungen in Journ. f. prakt. Chem. 23, 324 u. 379 (1881): „Über die Absorptionsverbindungen einiger Dioxydhydrate, SiO_2, MnO_2, SnO_2, mit Säuren, Salzen und Alkalien", und weiter in dem Kapitel B. dieses Buches S. 81 u. ff.: „Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde".

Wasserdampfdruck beständig ist. Ihr Verhalten entspricht nur unter bestimmten Umständen diesen Erwartungen. Wir bestimmten den Wasserverlust wie folgt bei:

M, den Kristallen von Brunck und Graebe (enthalten noch 0,08 Mol. Na_2O).

N, denselben, mit Wasser ausgekocht (enthalten noch 0,03 Mol. Na_2O). N′ dreimal ausgekocht (0,02 Na_2O).

O, die von uns bereiteten hexagonalen Kristalle von $Fe_2O_3Na_2O$, zwölf Stunden mit heißem Wasser digeriert (enthalten noch 0,04 Mol. Na_2O).

Tabelle VII.

Aufeinanderfolgende Zustände	M	N	O	M	N	O	N′
	Verlust an Wasser Mol. H_2O			Zusammensetzung nach Abzug des noch anwesenden Fe_2O_3 . Na_2O			
+ An der Zimmerluft Dampfdruck = 75%	—	—	—	Fe_2O_3 1,35 H_2O	Fe_2O_3 1,32 H_2O	Fe_2O_3 1,33 H_2O	Fe_2O_3 1,28 H_2O
± 15° Dampfdruck = 0	0,3	0,31	0,3	1,03 H_2O	1,00 H_2O	1,02 H_2O	0,79 H_2O
± 15° Dampfdruck ± 75%	das verlorene Wasser wieder absorbiert			1,35 H_2O	1,32 H_2O	1,33 H_2O	—
In einem Strome wasser- und kohlensäurefreier Luft: 55°	—	0,08	—	—	0,92 H_2O	—	—
100° (nach 3 Stnd.)	0,19	0,31	0,38	0,83 H_2O	0,60 H_2O	0,61 H_2O	0,61 H_2O
130° (nach 2 Stnd.)	0,04	0,16		0,78 H_2O	0,43 H_2O	—	—
150° (nach 1½ St.)	0,07			0,71 H_2O	—	—	—
170° (nach 2 Stnd.)	0,19			0,50 H_2O	—	—	
200° (nach 5 Stnd.)	0,00	0,13	0,60	0,50 H_2O	0,30 H_2O	—	—
250° (nach 4½ St.)	0,09			0,40 H_2O	—	—	
310° (nach 4 Stnd.)	0,06			0,34 H_2O	—	—	—
310° (n. 3 weit. St.)	0,00	0,29		—	—	—	—
Glühhitze	0,31			0,00 H_2O	0,00 H_4O	0,00 H_2O	—
Summe	1,25M.	1,28M.	1,28M.				

Die mikroskopische Beobachtung lehrte, daß die Kristalle auch nach dem Behandeln mit Wasser bei 100° nicht merkbar verändert sind und ihre Durchsichtigkeit behalten haben. Werden die Kristalle für sich eine Stunde auf 100° erhitzt, wobei sie Wasser verlieren, dann sind freilich einige trübe geworden, nach einer Erhitzung auf 150° hat sich die Zahl der trüben Kristalle vermehrt (der Wassergehalt betrug nun 0,7 Mol.); jedoch nach dem Erhitzen auf 250° (wenn nur $^1/_3$ Mol. H_2O übrig ist), sind noch viele Kristalle durchsichtig geblieben und zeigen Polarisationserscheinungen. Das ist auch darum merkwürdig, weil Eisenglanz, der anhydrisch ist, dieselbe Kristallform besitzt.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die Kristalle von Brunck und Graebe (M), sowie die unsrigen (O) — welche beide aus $Fe_2O_3Na_2O$ durch Digerieren mit heißem Wasser gebildet sind — bei 15° im trocknen Raum der Formel Fe_2O_3 . H_2O entsprechen; jedoch sie

sind noch hygroskopisch und verlieren schon bei 50°—100° ein Teil ihres Hydratwassers. Die Zersetzung bei 100° usw. geht noch weiter, nachdem sie länger mit kochendem Wasser behandelt sind (N und N[1]). Es ergibt sich also, daß ein Teil des Wassers dann schwächer festgehalten wird; die Eigenschaften des amorphen Oxyds treten mehr oder weniger auf. Wir haben darum die Umsetzung der hexagonalen Kristalle von Natriumferrit (P) und der rhomboedrischen Q auch mit kaltem Wasser ausgeführt bei ± 15°.

Wie zu erwarten, fand die Umsetzung langsam statt, um so langsamer, je nachdem die Menge zurückgebliebenes Natron geringer wurde. Das ergibt sich aus den folgenden Zahlen:

Gelöste Proz. des Natrongehalts in einem Tage (auffolgend)

P 50—25—8—12—1—0,7—0,2—0,1 usw. Proz.
Q 40—25—9—5—4—2—1,5—1,2 usw. Proz.

Diese Kristalle, bis zu $^9/_{10}$ ungefähr zersetzt, wurden untersucht. Sie waren nicht hygroskopisch, denn sie absorbierten bei 15°, über Wasser gestellt, nur 0,03 und 0,02 Mol. H_2O (in zwei Versuchen von zwei Bereitungen von P). Zwischen 60° und 100° war bei den hexagonalen Kristallen P die Dehydratierung noch sehr gering.

Im trocknen Raume Bei 15°	Zusammensetzung P Fe_2O_3 . 0,137 Na_2O . 0,864 H_2O[1])	Zusammensetzung Q Fe_2O_3 . 0,09 Na_2O . 0,93 H_2O[1])
	Zusammensetzung nach Abzug des noch anwesenden Natriumferrits	
Bei 15°	Fe_2O_3 1,00 H_2O	Fe_2O_3 1,02 H_2O
„ 60°	„ 0,98 „	—
„ 100°	„ 0,926 „	„ 0,78 „
„ 120°	„ 0,891 „	—
Bei 140°—150°	„ 0,50 „	—
Bei 200°	„ 0,47 „	—

Aus den hexagonalen Kristallen des Natriumferrits ist also durch Einwirkung von kaltem Wasser ein Hydrat gebildet, das unter Erhaltung der Kristallform die Eigenschaften eines wahren Hydrats zeigt. Es ist jedoch nur bis nahe an 100° beständig. Durch die Einwirkung von heißem Wasser findet die Modifikation nur langsam statt, denn M und O absorbierten nur 0,3 Mol. H_2O aus einer mit 75% Wasserdampf gesättigten Luft, — welche Menge freilich gering ist, wenn man sie vergleicht mit den ± 2 Mol. H_2O, welche die Pseudokristalle anziehen (siehe Tabelle Seite 169). Dieser modifizierende Einfluß wird deut-

[1]) Mit Spuren CaO und Ag_2O (aus dem Tiegel).

licher, wenn die mit Wasser ausgekochten oder lange mit heißem Wasser digerierten Kristalle erhitzt werden. Wird doch festgehalten durch:

		bei 100°	bei 200°
	M	0,83	0,50 Mol. H_2O,
und dagegen	durch:		
	N	0,60	0,30 Mol. H_2O,
	O	0,61	—
	N′	0,61	—

indem doch die Menge Wasser, welche bei 15° im trocknen Raum an Eisenoxyd gebunden bleibt, bei M sowohl als bei N und O + 1 Mol. betrug.

Es ist merkwürdig, daß die Bindung des Wassers eine schwächere geworden ist, ohne daß die Kristalle sich äußerlich merkbar ändern. Sonst stimmt diese Veränderung mit derjenigen überein, welche beim Kolloid oder amorphen Oxyd unter denselben Umständen beobachtet wird (siehe Tabelle II, Seite 151 und Tab. Seite 169).

Die Hydratierung und Dehydratierung ist also auch hier kein reversibler Prozeß, ebensowenig wie bei dem kristallinischen Hydrat von Al_2O_3 und BeO.

Wir machen noch darauf aufmerksam, daß beim Erhitzen der Kristalle M auf höhere Temperaturen der Zersetzungsvorgang gar nicht stattfindet wie bei dem Göthit. Schon unter oder bei 100° fängt die Zersetzung an. Zwei Minima der Zersetzung zeigen sich, ungefähr bei 200° und über 300°, da die Zusammensetzung erreicht ist:

bei 200° $Fe_2O_3 . {}^1/_2 H_2O = 2(Fe_2O_3) . H_2O$,
bei 300° $Fe_2O_3 . {}^1/_3 H_2O = 3(Fe_2O_3) . H_2O$.

Es ist, wie schon früher ausgesprochen worden ist[1]), nicht erlaubt, hier bestimmte Hydrate anzunehmen, die polymerisiertes Eisenoxyd enthalten, wie das so oft in ähnlichen Fällen geschehen ist (Geuther, Henry, Carnelley usw.). Wie obige Tabelle zeigt, haben N und O bei diesen Temperaturen wieder eine andere Zusammensetzung. Solange man nicht weiß, inwieweit solche durch Erhitzen teilweise dehydratierte Verbindungen homogen sind, — solange die Art der Modifikation, die sie durch Erhitzen erleiden, unbekannt ist, — solange sind solche Hypothesen verfrüht und die darauf gegründeten chemischen Formeln wertlos. Um so mehr scheint es angezeigt, möglichst viele Beobachtungen auf diesem Gebiete zu sammeln.

[1]) Das Hydrat des Berylloxyds. Journ. f. prakt. Chem. 26, 227 (1882). Sur la nature des colloides et leur teneur en eau. Rec. Trav. Chim. 7, 68 (1888).

Unsere Untersuchung läßt die Frage unerklärt, wie und inwieweit die Durchsichtigkeit und die optischen Eigenschaften sehr dünner Kristalle, wie der hexagonalen Platten, sich erhalten können, obgleich Metamorphose und später Zersetzung stattfindet. Mehr Beispiele sind in dieser Hinsicht erwünscht. Wir erinnern daran, daß die Erscheinung von der Beibehaltung der Kristallform schon früher beobachtet ist. So teilte Fownes 1844[1]) mit, daß es durch Erwärmen von Ferrozyankalium mit Schwefelsäure mikroskopische Kristalle von der Formel $K_2SO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 2\,Fe_2(SO_4)_3$ erhalten habe, welche sich mit Kalilauge zersetzen: „oxyde of iron is separated retaining the cristalline appearance of the new body itself."

X. Resultate.

1. Das aus Nitroprussidkalium, aus G. Rousseauschem Salz und aus einer gefrorenen Eisenoxydgallerte angeblich gebildete kristallinische Hydrat des Eisenoxyds ist amorph und kein Hydrat, sondern eine nicht homogene und unbestimmte Verbindung von Eisenoxyd mit Wasser.

2. Eisenoxyd wird in erhitzter starker Kali- oder Natronlauge zum Ferrit; dieses Ferrit ist in der Lauge etwas löslich; es wird allmählich beim fortgesetzten Erhitzen kristallinisch. In Kalilauge bilden sich erst quadratische Platten, höchstwahrscheinlich rhombische; in Natronlauge gekreuzte Säulen.

Bei fortgesetzter Temperaturerhöhung, und wenn das Wasser ausgetrieben ist, bilden sich im geschmolzenen Kali reguläre Oktaeder; ebenso beim Schmelzen von Eisenoxyd mit K_2CO_3 und KCl. Im geschmolzenen Natron bilden sich unter diesen Umständen hexagonale Platten oder Stäbchen, rhomboedrische und kugelförmige Kristalle, lange Nadeln, — ebenso beim Schmelzen mit Na_2CO_3 und NaCl.

Alle diese Kristalle haben die Zusammensetzung:

$$Fe_2O_3K_2O \text{ — } Fe_2O_3Na_2O.$$

3. Die Kristalle von Kaliumferrit werden durch Wasser ziemlich rasch zersetzt unter Beibehaltung der Kristallform: sie werden pseudokristallinisch und bilden dann ein amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd. Dasselbe gilt für die gekreuzten Säulen des Natriumferrits.

4. Dagegen findet bei den hexagonalen Platten des Natriumferrits der Austausch von Na_2O gegen H_2O, bei 15°, derartig statt, daß ein

[2]) Phil. Magaz. [3] 24, 22.

wahres Monohydrat des Eisenoxyds entsteht; denn: 1. es hat nicht allein die Kristallform, sondern auch die Durchsichtigkeit und optischen Eigenschaften behalten, 2. es ist nicht hygroskopisch und besitzt auch im Dampfvakuum bei 15° die Zusammensetzung $Fe_2O_3H_2O$, wenigstens insoweit die Verbindung nicht wieder durch Einwirkung der Hitze modifiziert worden ist, was schon durch Erhitzung mit Wasser allmählich stattfindet.

Dieses Hydrat fängt schon unter 100° an, Wasser zu verlieren und sich zu modifizieren. Dagegen bleibt das dichtere natürliche Hydrat, Göthit, beständig bis nahe an 300°, und verliert bei 300° sein Hydratwasser fast ganz mit konstanter Geschwindigkeit.

5. Das kristallinische Hydrat des Eisenoxyds von Rousseau ist nicht, wie er meint, im Schmelztiegel entstanden, sondern ein pseudokristallinisches und amorphes, wasserhaltiges Eisenoxyd, aus dem Ferrit durch Wasser gebildet (siehe 3).

D. Das Hydrogel und das kristallinische Hydrat des Kupferoxyds.[1])

W. Spring und Lucion[2]) haben neuerdings einige sehr wichtige Beobachtungen veröffentlicht über die Entwässerung des blauen gallertartigen Kupferoxyds (gefällt durch ein Alkali aus einer Lösung von $CuSO_4$) unter dem Einflusse verdünnter Salzlösungen.

Sie machen dabei keine Mitteilung über einen Unterschied zwischen dem kolloiden und dem kristallinischen Hydrat und legen also keinen Nachdruck darauf, daß sie mit einer Substanz im kolloiden Zustande zu tun hätten, deren Wassergehalt zu einem großen Teil einen anderen Charakter als Hydratwasser hat. Sie finden die Zusammensetzung, wenn der Stoff sehr rasch von der Mutterlauge befreit und dann über Schwefelsäure getrocknet ist, der Formel $CuO . H_2O$ entsprechend. Aus der Geschwindigkeit der Dehydration, die unter dem Einflusse der Wärme oder von Salzlösungen bei 30° und 45° stattfindet, leiten sie ab, daß der Stoff, wie er frisch aus der Lösung abgeschieden ist, die Zusammensetzung $CuO . 2\,H_2O$ besitzen muß und also eine gewöhnliche chemische Verbindung zwischen 1 Mol. CuO und 2 Mol. H_2O zu betrachten ist. Durch Stehen unter reinem Wasser sollte diese bald übergehen in $CuO . H_2O$ und beständiger werden.

Nach meiner Ansicht ist dagegen zu erwarten, 1. daß das frisch gefällte kolloide Kupferoxyd (das Hydrogel) eine große Menge Wasser absorbiert hält, wie ich das für die Kieselsäure und andere Oxyde im kolloiden Zustande gezeigt habe, welches Wasser kein chemisch gebundenes Hydratwasser ist, sondern Imbibitions- und Absorptionswasser; 2. daß es beim Stehen unter Wasser und beim Trocknen allmähliche Modifikationen erleidet; 3. daß diese kolloide Substanz sich in seinem Verhalten von dem kristallinischen Hydrat unterscheidet.

---

[1]) Aus Zeitschr. f. anorgan. Chemie 5, 446 (1893).

[2]) do., 2, 195 (1892).

Daß der Wassergehalt von Oxyden oder Oxydhydraten im kolloiden Zustande (Hydrogele von Graham) abhängig ist:

1. von der Dampfspannung des Mediums, womit sie sich in Gleichgewicht gestellt haben,

2. von der Temperatur,

3. von den Modifikationen, die das Kolloid erlitten hat, —

und daß diese Eigenschaften aufgehoben werden, wenn das Kolloid in kristallinisches Hydrat übergeht (wie z. B. das Berylloxyd, das Aluminiumoxyd, das Eisenoxyd), habe ich andernorts entwickelt.[1]) Es war mir darum von Interesse, diese Verhältnisse auch beim Kupferoxyd zu untersuchen.[2]) Dem Arbeitsfelde der Herren W. Spring und Lucion wünschte ich damit keinen Abbruch zu tun.

I. Ältere Angaben.

Das blaue kolloide Kupferoxyd modifiziert sich sehr leicht unter Wasser bei Anwesenheit von Alkalien und Salzlösungen und verliert sein Wasser größtenteils, wenn es unter reinem Wasser erwärmt wird, wobei es eine Farbenreihe von grün, braun, schwarz durchläuft. Schaffner[3]), Harms[4]) und jetzt ausführlicher und genauer W. Spring und Lucion, haben nachgewiesen, daß es beständiger wird (seine blaue Farbe behält), wenn es unter 18° bereitet ist und so rasch wie möglich von der Mutterlauge befreit wird, und daß auch ein längeres Stehen unter Wasser es beständiger macht.

Das kristallinische Hydrat dagegen ist viel beständiger. Es wird mehrmals erwähnt. A. Becquerel[5]) und Böttger[6]) haben eine in Nadeln kristallisierende Substanz bekommen. Ihre Bereitungsweisen sind derselben Art. Becquerel bereitete es aus basischem, kristallinischem Nitrat (durch Einwirkung von $CaCO_3$ auf Kupfernitratlösung gebildet), welches durch Digerieren mit Kalilösung in das Hydrat übergeht, ohne

---

[1]) Eine kurze Mitteilung dieser Untersuchung erschien im Sitzungsber. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam, 28. Januar 1893.

[2]) Kolloides SiO_2, MnO_2, SnO_2. — Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **13**, 1467 (1880). — Über die Kolloide und ihren Wassergehalt. Die Kolloide von SiO_2, Al_2O_3, SnO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3. Rec. Ch. des Pays-Bas **7**, 1—119 (1888). — Die Kieselsäure. Sitzungsber. d. kgl. Akad. d. Wissensch. Amsterdam 1892. S. 67. — Das kolloide wasserhaltige Eisenoxyd und das kristallinische Hydrat. Journ. pr. Chem. **46**, 497 (1892).

[3]) Ann. Chem. Pharm. **51**, 168.

[4]) Arch. de Pharm. [2] **89**, 35.

[5]) Compt. rend. **34**, 573 (1852).

[6]) Jahresber. [1858] 198.

die Kristallform zu verlieren; die Kristalle behalten dabei ihre Durchsichtigkeit. Böttger bereitete ein basisches kristallinisches Kupfersulfat durch Eintröpfeln von Ammoniak in die siedende Lösung von $CuSO_4$ und digerierte dieses mit Kalilösung, wodurch er ebenso durchsichtige Kristalle des Hydrats bekam. Péligot[1]) bildet aus Kupfer, konzentriertem Ammoniak und Luftsauerstoff, Eindampfen der Lösung und Vermischen mit Alkohol Kristalle eines basischen Nitrats, $CuO.N_2O_5(NH_4)_2O.H_2O$, deren wässerige Lösung beim Verdünnen mit Wasser kristallinisches Kupferoxydhydrat absetzt. Derselbe, aber nichtkristallinische Körper wird aus den ammoniakalischen Lösungen von $CuSO_4$ und $Cu(NO_3)_2$ erhalten.[2]) Becquerel, Böttger und Péligot erwähnen, daß dieses rein blaue, kristallinische Hydrat viel dauerhafter ist als das gelatinös gefällte, weil es unter Wasser die Siedehitze ertragen kann, und daß es die Zusammensetzung $CuO.H_2O$ besitzt. Nur Péligot teilt eine Analysenzahl von 81—81,5% mit, berechnet 81,6% CuO.

II. Das Hydrogel des Kupferoxyds.

Es wurde durch Spring und Lucion in kleinen Mengen aus verdünnter $CuSO_4$-Lösung (1 l Flüssigkeit) mit verdünntem Natron oder Alkali (1 l) bereitet. Das Kolloid frei von Schwefelsäure zu erhalten, ist nicht leicht, wenn nicht ein kleiner Überschuß von Alkali anwesend ist. Das Produkt muß immer auf Schwefelsäure sorgfältig untersucht werden, denn das Hydrogel absorbiert dieses (wie andere Salze und Alkalien, wenn sie in Lösung sind), und um so stärker, je nachdem die absorbierte Menge geringer ist.[3]) Wenn das Waschwasser schon nicht mehr merkbar auf SO_3 reagiert, so ist die Substanz noch sulfathaltig. Große Mengen Wasser sind darum zum Auswaschen nötig. Das wiederholte Dekantieren und Absetzenlassen kostet zu viel Zeit, auch wenn die Menge der erhaltenen Substanz nur 1 g beträgt, so daß die Farbenänderung (blaugrün, grün) nicht ganz vermieden wird. Es gelang am besten, einen bleibend blauen Niederschlag zu erhalten, wenn die

[1]) Compt. rend. 53, 209 (1861).

[2]) Löwe (Jahresber. [1858] 198) und Palmstedt (Arch. de Pharm. [1857] 89, 35) erwähnen, daß das aus einer ammoniakalischen Lösung von CuO oder $CuCO_3$ durch Kali abgeschiedene Hydrat dauerhaft ist.

[3]) Siehe meine Abhandlungen über die Absorptionsverbindungen der Kolloide mit Säuren, Basen, Salzen. Journ. pr. Chemie 23, 324 bis 349 (1881) und 379—396, und Landwirtsch. Vers.-Stat. 25, 69—136 (1888).

Masse gleich auf ein Koliertuch gebracht wurde (ohne Papierfilter), so daß das Wasser schnell durchlief, dann wieder mit einem Spatel von dem Tuche genommen, mit viel Wasser (2 l) verteilt usw. wurde, bis die Reaktion auf Schwefelsäure in der Substanz nachließ. Auf diese Weise gelang es, eine Menge von 1,5 g (als $CuO . H_2O$ berechnet) innerhalb einer Stunde rein zu waschen. Sie wurde dann zwischen porösen Platten ein bis zwei Stunden gepreßt, wonach sie noch etwa 20 H_2O enthielt, und in Untersuchung genommen. Die Temperatur wurde bei der Bereitung unter 15° gehalten.

Dieses Präparat blieb rein blau, auch wenn es unter Wasser einige Tage verblieb, bei der Temperatur des Zimmers im Dunkeln oder im Taglichte (a in Tabelle I). Es enthielt nur eine Spur SO_3, hatte jedoch etwas Kohlensäure angezogen. Es wurde sowohl dieses Präparat analysiert, wie auch ein dunkelblaues (b) und Präparate (c, d, e), die schon mehr oder weniger ihre Farbe geändert hatten, weil das Auswaschen zu lange gedauert hatte.

Tabelle I.

	Farbe des Hydrogels vor dem Trockenwerden	Farbe nach dem Trockenwerden	Zusammensetzung Schwefelsäure — trocken bei ± 15° In Molekülen				Wassergehalt nach Erhitzung im trockenen und kohlensäurefreien Luftstrome (Mol. H_2O)	
			CuO	H_2O	CO_2	SO_3	bei 75 Mol. H_2O	bei 100° Mol. H_2O
a)	himmelblau	blau	1	1,09	0,12	0,007	—	0,91 (grün)
b)	dunkelblau	blaugrün	1	1,01	0,11	0,03	0,9	0,86 (grün)
c)	grün	dunkler	1	1,05	0,13	0,007	0,96	0,91
d)	schmutziggrün	dunkler	1	1,08	0,13	0,023	—	0,9
e)	dunkelgrün	dunkler	1	1,02	0,10	0,033	—	0,83

Bei 15°, und wenn die Konzentration der Gasphase über der Substanz Null ist (Dampfspannung = 0), hat die Substanz eine Zusammensetzung, die der Formel $CuO . H_2O$ annähernd entspricht. Man bedenke dabei, daß die starke Hygroskopizität und der Kohlensäuregehalt eine Unsicherheit von einigen Hundertel eines Moleküls H_2O in der Analyse hervorbringt.[1])

Die Farbenänderung von b, c, d, e hat noch keinen bedeutenden Einfluß gehabt auf die Zusammensetzung, welche die Substanz bei 15° im trockenen Raume erhält. Die blaue Substanz a wurde erst grün bei Erwärmung auf 100°. Unter 100° fingen schon alle Präparate an, sich zu

[1]) $CuO . H_2O$ enthält 18,44% H_2O. $^1/_{10}$ Mol. Wasser mehr entspricht 19,92% H_2O. Bei den Berechnungen ist das Atomgewicht des Kupfers von Richards zugrunde gelegt.

zersetzen. Die Substanz, die durch zweitägiges Stehen bei ± 15° unter der Mutterlauge schwarz geworden war, hatte viel Wasser verloren; ihre Zusammensetzung fand ich . . .

bei 15° schwefelsäuretrocken . . . $CuO \cdot 0{,}3\ H_2O$
bei 100° „ . . . $CuO \cdot 0{,}25\ H_2O$

Sie hat also nach zwei Tagen ungefähr dieselbe Zusammensetzung erhalten, wie durch die Erhitzung bei 100° unter reinem Wasser, wofür früher 0.3 bis 0.2 H_2O gefunden wurde. Es ist eigentümlich, daß diese Substanz noch im höchst fein verteilten Zustande vorkommt, denn nach dem Auswaschen bleibt sie im Wasser suspendiert.

Die blaue, frisch gefällte Substanz ist eine dicke Gallerte, ein Hydrogel, das viel Wasser absorbiert hält. Nach ihrer Bereitung (siehe S. 179), als a noch etwa ± 20 Mol. H_2O enthielt, wurde sie eine kurze Zeit in einer kohlensäurefreien Atmosphäre zum Trocknen hingestellt, bis ihr Wassergehalt auf ± 12 Mol. H_2O gesunken war, und dann aufeinanderfolgend über Schwefelsäuren mit zunehmender Konzentration gestellt, bis sie jedesmal damit ins Gleichgewicht gekommen war, d. h. bis die Gleichgewichtsabnahme in 24 Stunden verschwindend klein wurde. Die Konzentrationen der Gasphase entsprechen dann den Dampfspannungen der verdünnten Schwefelsäure, die in der Tabelle II angegeben und den Bestimmungen von Regnault entnommen sind.[1]) Die Konzentrationen der festen Phase (= der Wassergehalt

Tabelle II.

Initiale Zusammensetzung		± 20 H_2O	7,4 H_2O	3 H_2O	4,8 H_2O	5 H_2O
Stärke der Schwefelsäure		Wassergehalt in Molek. H_2O				
Mol. H_2O auf 1 Molek. H_2SO_4	Dampfspanung dieser Schwefelsäure auf 15° mm Quecksilb.	a Blau bleibt Blau	b Dunkelblau wird Blaugrün	c Grün	d schmutzig Grün	e dunkel schmutzig Grün
74	± 12,28	± 7 ± 4	—	—	—	—
36	± 11,65	± 5,5 ± 3,6	—	—	—	—
17	10,674	3,3 1,9	2,8	—	—	$2{,}7^5$
11	8,995	1,8 1,5	1,7	—	$1{,}7^5$	—
7	6,194	$1{,}3^3$ 1,3	$1{,}2^7$	1,2	$1{,}3^6$	$1{,}3^5$
4	2,674	$1{,}2^2$ $1{,}2^2$	—	—	$1{,}2^5$	$1{,}2^3$
0,25	0,00	$1{,}0^3$ $1{,}0^9$	1,0	$1{,}0^5$	1,1	$1{,}0^2$

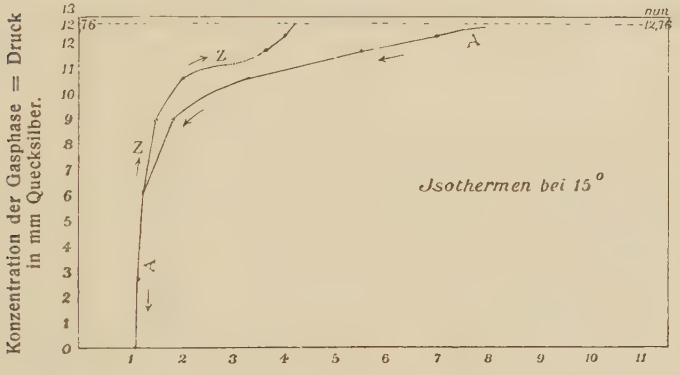
[1]) Die Dampfspannung für Schwefelsäure mit 36 und mit 74 Mol. H_2O habe ich durch Extrapolieren berechnet.

des Kolloids) wurden aus der Analyse der Substanz abgeleitet, nachdem sie mit konzentrierter Schwefelsäure sich ins Gleichgewicht gestellt hatte.

Für a wurde noch bestimmt, wieviel Wasser die über konzentrierter Schwefelsäure entwässerte Substanz bei denselben Konzentrationen der Gasphase wieder aufnahm. Die Entwässerung und die Wiederaufnahme von Wasser sind durch die Pfeilchen ↓ und ↑ angedeutet.

Die Zahlen von a sind auf der Figur 1 graphisch dargestellt. (Kurve A↓, Kurve Z↑.)

Figur 1.



Konzentration der festen Phase = Wassergehalt in Mol. H_2O auf 1 Mol. CuO.

Eine Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von a nach der Pressung zwischen den porösen Platten über Schwefelsäure lehrte, daß eine Menge von 3,5 g, die noch ± 21 Mol. H_2O enthielt, die ersten ± 14 Mol. mit fast konstanter Geschwindigkeit verlor in 40 Stunden. Dann nahm die Geschwindigkeit ab, um so mehr, je geringer der Gehalt wurde.

Das Hydrogel des Kupferoxyds verhält sich wie eine Niederschlagsmembran; es hält eine sehr große Menge Wasser eingeschlossen, das mit fast konstanter Geschwindigkeit verdampft, und dessen Dampfspannung von der des Wassers nicht merkbar verschieden ist. Bei einem Gehalt von $8H_2O$ macht sich das Imbibitionswasser oder Absorptionswasser schon bemerkbar. Das Verhältnis zwischen der Konzentration der Gasphase und der Konzentration des Hydrogels wird durch eine stetig gekrümmte Kurve dargestellt.

Es kommt darin kein Sprung vor, der auf das Bestehen eines Hydrats $CuO . 2H_2O$ oder $CuO . 3H_2O$ hinweist. Aus dem Gange der Entwässerung muß man also ableiten, daß alle Teile zugleich in jedem Augenblicke dieselbe Menge Wasser verlieren (wie bei Verdampfung von Gasen aus Lösungen oder festen Stoffen, die diese absorbiert halten) und nicht, daß ein fortwährend sich änderndes Gemisch von zwei chemischen Hydraten, z. B. Molekel $CuO . 3H_2O$ und Molekel $CuO . 2H_2O$, später von $CuO . 2H_2O$ und $CuO . H_2O$ entsteht. Denn wäre das der Fall, dann müßte das erste Gemisch, das ein vollständig heterogenes Gleichgewichtssystem darstellen würde (2 Stoffe und 3 Phasen)[1]), eine konstante Dampfspannung zeigen, bis wieder alle Molekel $CuO . 2H_2O$ verschwunden wären. Bei diesen Erscheinungen würde man die Annahme von chemischen Hydraten nur durch die Hypothese retten können, daß eine Reihe davon miteinander eine „feste Lösung" bildete. Damit ist jedoch wenig gesagt, denn das absorbierte Wasser kann ja schon in diesem Hydrogel als Wasser in „fester Lösung" betrachtet werden.

Wohl ergibt sich, daß das Wasser, von $\dot{+}\, 2\, H_2O$ an, stärker gebunden ist, weil die Krümmung der Kurve an dieser Stelle bedeutend zunimmt und die Kurve dann bis $1 H_2O$ eine geringere Krümmung besitzt.

Wenn das Hydrogel über Schwefelsäure ungefähr die Zusammensetzung $CuO . H_2O$ bekommen hat, dann absorbiert es nur einen Teil des Wassers, welches er vor seiner Entwässerung gebunden hielt, wieder zurück; und dieses ist schwächer gebunden, je nachdem mehr absorbiert wird. (Die Kurve Z in Figur 1.) Von $\dot{+}\, 1\, H_2O$ bis $\dot{+}\, 1 . 4\, H_2O$ wird das Wasser so stark wie früher (vor der Entwässerung) gebunden; danach nimmt die Dampfspannung im Vergleich mit A bei demselben Wassergehalte zu. Die übrige Menge Wasser, von $\dot{+}\, 2\, H_2O$ bis $\dot{+}\, 4\, H_2O$, ist nur als schwach gebundenes Absorptions- oder Imbibitionswasser zu betrachten. Der Knick in der Kurve Z beweist deutlicher als bei der Kurve A, daß dieses Wasser eine andere Bedeutung hat, als das Absorptionswasser zwischen $\dot{+}\, 1$ und $\dot{+}\, 2\, H_2O$.

Der Entwässerungsprozeß ist also nur teilweise umkehrbar.

Das Hydrogel hat nach dem Wasserverluste oder besser gesagt, während es Wasser verlor, sich in seinem Molekularbau modifiziert, so daß das Absorptionsvermögen verringert ist.

---

[1]) H. W. Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. phys. Chem. 2, 471 (1888).

Wo die Grenzen liegen zwischen Absorptionswasser, Imbibitionswasser und eingeschlossenem Wasser läßt sich nicht genau angeben. Die Übergänge sind dafür zu stetig. Unter $\pm 1\,H_2O$ fängt das chemisch(?) gebundene Wasser an (wenn man den Stoff verfolgt, bei abnehmendem Wassergehalt, also von $> 7\,H_2O$ bis $-1\,H_2O$), jedoch nicht scharf genug, um eine chemische Verbindung $CuO\,.\,H_2O$ scharf zu unterscheiden. Bei einer höheren Temperatur wird die Isotherme einen rascheren Verlauf als bei 15° zeigen. Doch müssen die Entwässerungen der Kolloide bei höheren Temperaturen eingehender studiert werden.

Dieses Verhalten stimmt im allgemeinen mit meinen (mehr ausführlichen) Beobachtungen über das Hydrogel der Kieselsäure überein. In bezug auf diese Beobachtungen und die daran geknüpften theoretischen Betrachtungen verweise ich auf eine spätere Abhandlung, s. unten.

Die durch Koagulation aus Lösungen abgeschiedenen Kolloide erleiden Modifikationen in ihrem Bau, sei es durch längeres Verweilen unter Wasser (so z. B. auch das Hydrogel von Fe_2O_3, Al_2O_3 usw.), sei es durch Eintrocknen, durch Erwärmen, durch Einwirkung verschiedener Agentien (Säuren, Basen, Salze) und damit ändert sich ihr Absorptionsvermögen, wie ich das für verschiedene Hydrogele früher gezeigt habe. Das Hydrogel des Kupferoxyds hat, wenn es trocken geworden ist zu $CuO \pm 1\,H_2O$, an Absorptionsvermögen eingebüßt. Es absorbiert eine Menge Wasser von ± 1 Mol. H_2O mit abnehmender Stärke und weiter noch mehr Wasser mit noch stärker abnehmender Kraft, bis es im ganzen reichlich 4 Mol. H_2O bei 15° enthält.

III. Das kristallinische Hydrat.

Das kristallinische Hydrat ist viel beständiger als das Kolloid, wie aus den folgenden Versuchen erhellt.

Nach Becquerel (A) oder nach Böttger (B) bereitet (siehe S. 178), war es mikrokristallinisch, ertrug Siedehitze sowohl unter Wasser als bei 100°; die Farbe blieb blau. In einer Kalilösung war es beständig. Es ließ sich leicht auswaschen und vom anhängenden Wasser befreien. Die Analyse ergab mir für die schwefelsäuretrockene Substanz:

Bereitet	I Schwefelsäure-trocken, Glühverlust gefunden	II Bei 100° getrocknet	I Der Formel entsprechend	II Der Formel entsprechend
A. Nach Becquerel	21,6 %	19,4 %	$CuO \cdot 1{,}23\,H_2O$	$CuO \cdot 1{,}07\,H_2O$
B. Nach Böttger . .	20,2 %	19,6 %	$CuO \cdot 1{,}12\,H_2O$	$CuO \cdot 1{,}08\,H_2O$
C. Nach Péligot . .	20 bis 18,5 % [1]		$CuO \cdot 1{,}1\,H_2O$ bis	$CuO \cdot 1{,}0\,H_2O$

Für CuO, H_2O wird berechnet: 18.44% H_2O.

Bei Substanzen waren noch etwas hygroskopisch.

Bei einer Wasserdampf-spannung von	Aufgenommenes Wasser bei 15°: Nach Becquerel bereitet	Nach Böttger bereitet
9,0 mm	0,3 Molek. H_2O	0,2 Molek. H_2O
10,65 „	$0{,}0^2$ „	
± 11,65 „	$0{,}0^1$ „	
± 12,2 „	$0{,}0^2$ „	
12,76 „ gesättigter Dampf	$0{,}0^4$ „	
	Summe 0,4 Molek. H_2O	

Die Verbindung $CuO\ H_2O$ war also noch nicht ganz rein erhalten; vielleicht enthielt sie noch etwas amorphe Substanz. Auf Schwefelsäure (B), oder auf Salpetersäure (A) reagierte sie nicht.

Das aus siedender Kupfernitratlösung durch Ammoniak bereitete basische Nitrat (Böttger benutzte Kupfersulfat), war ebenso mikrokristallinisch und wurde durch Kalilösung in ein blaues Hydrat (A) umgesetzt, das unter siedendem Wasser seine blaue Farbe bewahrte.

D. Eine Lösung von Kupfernitrat und Natriumacetat setzte beim Sieden ein grünes basisches Nitrat ab, das ganz aus mikroskopischen Kristallen (schiefen, viereckigen Platten) bestand, die sich in verdünntem Kali zum blauen Hydrat umsetzten, welches in siedendem Wasser beständig war.

Unter dem Mikroskope amorph aussehende und blaue Hydrate wurden noch erhalten:

E. Aus verdünnter $CuSO_4$-Lösung, schwachem Überschuß von NH_3, und verdünntem Kali. Flockiger Niederschlag.

[1]) Analysenzahlen von Péligot.

F. Aus verdünnter Lösung von $CuCl_2 . NH_4Cl$ und verdünntem Kali. Voluminöser Niederschlag.

G. Aus verdünnter Lösung von $Cu(NO_3)_2$, schwachem Überschuß von NH_3, und verdünntem Kali.

H. Wie G., jedoch ohne Kali; starke Verdünnung. Niederschlag nicht so flockig, wie von E und F.

I. Kupfer mit Ammoniaklösung in der Luft. Die erhaltene Lösung mit viel Wasser verdünnt. Es setzte sich ein schön blauer Niederschlag ab.

Unter siedendem Wasser erhielten sich E. F. unverändert, G. änderte seine Farbe wenig, H. mehr, I. am meisten. Daraus läßt sich ableiten, daß bei allen diesen Bildungen, wobei das Hydrat sich amorph abscheidet, schon eine Substanz von größerer Beständigkeit (als das Hydrogel) erhalten wird, und daß eben die Wirkung des Kalis auf das basische Salz in Lösung der wichtigste Faktor ist. Denn eben E, F, G sind, wie A, B und D sehr beständig. Das stimmt damit, daß in vielen Fällen kristallinische Hydrate statt kolloider aus einer kalischen Lösung oder Kaliverbindung erhalten werden, wie von BeO[1]), Al_2O_3[2]), Fe_2O_3[3]) usw.

Ich erwähne dabei als vorläufige Mitteilung, daß ich bei der wiederholten Bereitung des kolloiden Oxydes einzelne Male beobachtet habe, wenn die ausgewaschene Substanz unter Wasser verweilte, daß sie Teilchen enthielt, die, durch auffallendes Sonnenlicht beschienen, wie Kristalle glänzten. Unter dem Mikroskope war dann eine nicht unbedeutende Menge Kristalle wahrzunehmen, gekreuzte Nadeln oder in Grüppchen vereinigt (rhombisch?) und sehr dünne, hexagonale Platten. In der ersten Zeit beobachtete ich eine Zunahme derselben, später nicht mehr.

In einem Präparate, das innerhalb einer Stunde bereitet war und noch etwas SO_3 enthielt, bildeten sich keine Kristalle; auch entstanden diese nicht, wenn die unter Wasser verweilende Substanz der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt wurde. Es entstand amorphes Karbonat. Die obigen Kristalle waren also kein Kupferkarbonat. Ich bin noch nicht imstande, zu entscheiden, unter welchen Umständen diese Kristalle entstehen, und welche Zusammensetzung sie besitzen.

---

[1]) Journ. pr. Chem. 26, 227 (1882).
[2]) Rec. trav. chim. 7, 82 (1888).
[3]) Journ. pr. Chem. 46, 499 (1892).

IV. Das Vermögen der kolloiden Substanz und des kristallinischen Hydrats, Salze zu zersetzen.

Das Hydrogel des Kupferoxyds zersetzt in gewissem Maße Salzlösungen und spielt dabei die Rolle einer Base, wie zuerst D. Tommasi und jetzt eingehender Spring und Lucion angezeigt haben. Selbst von KCl wird eine geringe Menge zersetzt, besser von KBr, und namentlich von KJ. Bromkalium bildet dabei nach Spring und Lucion $Cu_2Br_2 . CuO$, unter Reduktion. Sauerstoff wird frei und bildet vorübergehend K_2O_2 und daraus H_2O_2. Ebenso bildet sich $Cu_2J_2 . CuO$, und basische Salze von $BaCl_2$ und $ZnCl_2$. Ich habe früher eine analoge Zersetzung von KCl, KNO_3, K_2SO_4 durch das rote kolloide Manganperoxyd (nach Fremy bereitet) beobachtet und quantitativ untersucht[1]) und fand diese Wirkung für schwarzes Manganperoxyd (aus einer MnO-Lösung durch Chlor gebildet) viel schwächer. Kali wird absorbiert und Säure frei gemacht.

Das Zersetzungsvermögen hängt also vom Molekularbau des Kolloids (resp. der amorphen Substanz) ab. Es steht damit im Einklang, daß das kolloide Kupferoxyd nach den Versuchen von W. Spring und Lucion um so rascher die Erscheinung hervorbringt, je frischer es abgeschieden ist. Es ist dagegen zu erwarten, daß das kristallinische und auch das körnig abgeschiedene Hydrat dieses Vermögen nicht, oder nur viel schwächer besitzt. Einige vorläufige Versuche, wobei Hydrat B (Becquerel), H und D während vier Tagen (von 24 Stunden) bei 30° und bei 45° mit 10%iger Lösung von KBr und von KJ digeriert wurden, bestätigten diese Vermutung, besonders für KBr. In dieser Lösung, bei 30° und bei 45°, blieb B blau, und enthielt kein Brom; ebenso H bei 30°; D wird etwas grünlich und enthielt bei 30° nach vier Tagen eine Spur Brom, bei 45° etwas mehr. Eine 10%ige Lösung von Jodkalium blieb nicht ganz unzersetzt. Nach einer dreitägigen Behandlung bei 30° und bei 45° gelangte eine geringe Menge Jod und Kupferjodür in Lösung, namentlich bei D und H. B behielt seine blaue Farbe bei 30° und änderte diese wenig bei 45°; es enthielt dementsprechend (etwas deutlicher bei 45°) nur eine sehr geringe Menge Jod. Dagegen werden D und noch mehr H grünlich und enthielten dann auch eine kleine Menge Jod.

Das Hydrogel des Kupferoxyds ist also viel reaktionsfähiger auf Salze in Lösung als das kristallinische Präparat. Im Zusammenhang mit der entwässernden Einwirkung der Salze auf das Hydrogel und mit dem

[1]) Journ. pr. Chem. 23, 343—346 (1881).

Absorptionsvermögen desselben scheint mir diese Eigenschaft von Interesse. Wie andere Kolloide[1]) absorbiert es gelöste Substanzen (Alkalien, Salze) derart, daß seine Konzentration an dieser Substanz größer wird als die Konzentration der Lösung.[2]) Nur allmählich wird das absorbierte Salz oder Alkali durch Auswaschen entfernt. Dieses Absorptionsvermögen nimmt ab, wenn das frische Hydrogel durch Stehen unter Wasser oder durch Trocknen modifiziert wird. Die kristallinischen Hydrate lassen sich viel leichter auswaschen, als die entsprechenden Kolloide; sie haben dieses Absorptionsvermögen nicht[3]), oder nur in geringem Maße; dasselbe gilt vom kristallinischen Kupferoxydhydrat. Die Frage tut sich daher auf, ob es nicht vielleicht dieses, im Hydrogel absorbierte Alkali oder Salz ist, das die Entwässerung einleitet, wobei es sich oft (wie KBr . KJ usw.) mit dem Kupferoxyd umsetzt.

Ist die Verbindung von CuO mit H_2O eine stärkere — eine chemische — Verbindung geworden, dann sind diese Wirkungen sehr geschwächt oder ganz aufgehoben.

Die Zersetzung des Kaliumsulfats, -nitrats, -chlorids durch das rote kolloide Manganperoxyd ist ein umkehrbarer Prozeß, und das zu erreichende Gleichgewicht hängt von den Konzentrationen des MnO_2 und der Lösung an Kali ab.[4]) Beim Hydrogel des Kupferoxyds kann das nur der Fall sein, wenn die chemische Reaktion nur in der Freiwerdung der Base und Absorption der Säure besteht, dagegen nicht, wenn dabei Reduktion des CuO oder ganze Entwässerung des Kupferoxyds stattfindet.

V. Vergleichung mit Springs und Lucions Versuchen.

Ich will jetzt versuchen, den Zusammenhang zwischen Springs und Lucions Versuchen und den meinigen herauszufinden.

Die letzteren betreffen das frische Hydrogel, das allmählich bei 15° Wasser verliert, indem es hintereinander einer abnehmenden Konzentration der Gasphase ausgesetzt wird. In dieser langen Zeit kann es

[1]) Siehe über die Allgemeinheit dieser Erscheinung, über die dabei obwaltenden Gesetze und über die Absorptionsverbindungen. Journ. pr. Chem. 23, 324 (1881) und Landw. Vers.-Stat. 35, 69—136 (1888).

[2]) Man bemerkt das gleich beim Auswaschen des aus $CuSO_4$ gefällten Hydrogels, wenn man Mutterlauge und Substanz wiederholt auf ihren Gehalt an schwefelsaurem Salz prüft.

[3]) Wie ich für die kristallinischen Hydrate $Al_2O_3 . H_2O$ und $BeO . H_2O$ bewiesen habe.

[4]) Landw. Vers.-Stat. 35, 98 (1888).

Modifikationen erleiden, und darum darf gar nicht behauptet werden, daß die große Zahl der Wassermoleküle des Hydrogels aus verschiedenen Teilen besteht, wovon ursprünglich jeder mit verschiedener Stärke gebunden ist. Es ist möglich, daß die stärkere Bindung allmählich entsteht, je nachdem mehr Wasser austritt, und daß eben darum der Prozeß nur zum Teil — und daher nicht im wahren Sinne des Wortes — umkehrbar ist. Denn das wieder absorbierte Wasser wird nur durch einen kleinen Teil mit derselben Kraft wie früher gebunden. Das übrige, dessen Menge geringer ist, als ursprünglich der Fall war, wird viel schwächer gebunden.

Diese Auffassung wird durch S. und L.s Versuche über die Entwässerung gestützt, bei welchen Versuchen das Hydrogel unter Wasser bleibt und die Gasphase also immer das Maximum der Konzentration behält. Auch unter diesen Umständen wird das Band zwischen Oxyd und Wasser allmählich verstärkt, denn, wenn es bis 14 Tagen bei 15° unter Wasser alt geworden ist, ist es je nach seinem Alter: 1. widerstandsfähiger geworden bei 15° gegen die entwässernde Wirkung von Alkalisulfat, 2. widerstandsfähiger geworden bei Erhöhung der Temperatur (30°, 45°). Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt ab. Je nach seinem Alter (1 Stunde bis 14 Tage) kann es bei 30° während einer Zeit von < 21 bis < 72[1]) Stunden eine Temperatur von 30° vertragen — ebenso von 45° während einer Zeit von ungefähr 15[2]) bis < 25 Stunden —, bevor das letzte Molekül Wasser (also von $CuO . H_2O$) angegriffen wird. Das letztere kann man auch auf diese Weise ausdrücken: bevor es bei einer Dampfspannung = Null und bei 15° weniger als 1 Mol. H_2O festhält.

Das Wasser wird also durch das Stehen unter Wasser stärker gebunden, und damit stimmt meine Beobachtung überein, daß auch beim langsamen Abnehmen des Wassergehaltes die Bindung allmählich stärker wird, und zwar schließlich viel stärker; denn, wenn das Hydrogel über Schwefelsäure trocken geworden war und $+ 1 H_2O$ enthielt, verlor es bei 100° nur wenig Wasser in der ersten Stunde und in den zwei folgenden Stunden fast nichts mehr.

S. und L. legen auf diese Verstärkung weniger den Nachdruck, als darauf, daß die ursprüngliche Zusammensetzung des Hydrats aus diesem Entwässerungsgange abgeleitet werden kann. Sie nehmen die Formel $CuO . 2H_2O$ an, also eines chemischen Hydrats. Ihr Grund dafür ist dieser: Nur unter dieser Annahme kann eine Geschwindig-

[1]) Zwischen 45 und 72 Stunden.
[2]) Alter: 3 bis 24 Stunden.

keit der Zersetzung der eine Stunde alten Substanz bei 35° und bei 45° berechnet werden, die mit der Zeit und also auch mit der abnehmenden Masse des Hydrats abnimmt —, wie allein rationell ist. Wohl ist diese berechnete Geschwindigkeit größer, als aus der Formel $\frac{dq}{dt} = k(A - x)$ berechnet wird, doch läßt sich nach ihnen annehmen, daß eine katalytisch beschleunigende Wirkung die Ursache davon ist.

Eine Erklärung des wichtigen Faktums, daß die Zersetzung des letzten Moleküls bei Temperaturen über 15° um so später anfängt, je nachdem das Hydrogel länger unter Wasser gestanden hat, haben S. und L. nicht gegeben.[1])

Es scheint mir, daß der Gang der Entwässerung des Hydrogels nicht eine so einfache Erscheinung ist und nicht einen solchen Charakter hat, als nötig wäre, um daraus abzuleiten, daß ein wirkliches Hydrat CuO . 2HO im Anfang anwesend sei, und daß beim Erhitzen der frischen Substanz auf 30° oder höher die erste Zeit dazu sollte benutzt werden, um das zweite Molekül frei zu machen, und daß in der folgenden Zeit das erste Molekül angegriffen würde. Das Hydrogel enthält eine Menge Wassermolekel, und obgleich es sich mir ergeben hat: 1. daß die meisten davon sehr schwach gebunden und also mit großer Geschwindigkeit bei 30° frei gemacht werden können; 2. daß das zweite stärker gebunden ist, oder gebunden wird (bei dem Verlieren des Wassers, wie die Kurve A anzeigt), so kommt doch die Annahme der ursprünglichen Zusammensetzung $CuO . 2H_2O$ mir unannehmbar vor. Aus allen Beobachtungen erhellt, daß das Band ein stärkeres wird, nachdem das Hydrogel länger unter Wasser gestanden hat, oder nachdem der Wassergehalt sich verringert. Darum fragt es sich, ob — wenn man die Entwässerung bei Temperaturen zwischen 15° und 50° von Anfang an genau untersuchte — nicht vielleicht die Kurven, welche den Gang der Entwässerung unter Wasser bei einer gewissen konstanten Temperatur (über 15°) als Funktion der Zeit vorstellen, etwa die folgende Form erlangen würden:

(Hierzu Fig. 2, siehe nächste Seite.)

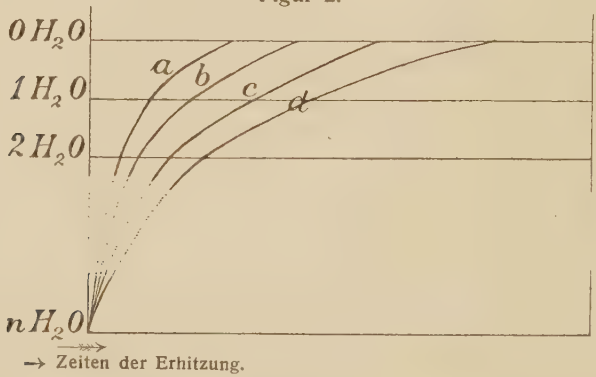
n Mol. H_2O entspricht dem Wassergehalte der Substanz, wenn sie eine Dampfspannung von nahe an 12,16 mm bei 15° besitzt, und übertrifft nach meinen Versuchen die Zahl 7.

Die Ordinaten geben die ausgetriebenen Molekel Wasser an. Die beigeschriebenen Zahlen geben also die noch anwesenden Molekel an.

[1]) Sie äußern nur die Vermutung: „ob nicht eine vorbereitende Arbeit stattfindet, welche in der Regenerierung des wenig beständigeren Hydrats $CuO . 2H_2O$ besteht".

Je nachdem die Temperatur höher ist, muß die Biegung der Kurven nach links eine größere sein. a eine, b zwei, c drei, d vier Stunden alt.

Figur 2.



Die wirkliche Form dieser Kurven ist natürlich noch ganz unsicher. Denn die Versuche von S. und L. geben nicht die Mengen Wasser an, welche das Hydrogel in einem Augenblick enthält, sondern nur das Wasser, das es noch festhält, wenn die Konzentration der Gasphase bei 15° auf Null gebracht wird. Die Beobachtungen müßten also noch eine zweite Reihe umfassen, worin der Gang der Entwässerung unter Wasser bestimmt würde für das Hydrogel, nachdem es 1. von verschiedenem Alter; 2. verschiedene Zeiten; 3. verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesen wäre, durch eine darauffolgende Aussetzung an eine abnehmende Konzentration der Gasphase bei 15° oder bei noch niedrigerer Temperatur. Was (bei dem Verbleiben der Substanz unter Wasser) in der Zeit geschieht, die verläuft zwischen dem Anfange und dem Augenblicke, wenn das erste Molekel angegriffen wird, ist jetzt noch ganz unbekannt. Jedenfalls kann der Gang der Entwässerung nicht der Formel $\frac{dq}{dt} = k(A - x)$ entsprechen, denn sowohl bei den Hydrogelen von CuO, als von SiO_2 und anderen Oxyden habe ich gefunden, daß k keine Konstante, sondern von der Konzentration des Hydrogels (= Wassergehalt) selbst abhängig ist.

Schließlich bleibt noch diese Frage ungelöst. Bei 15° wird, indem das Hydrogel unter Wasser verbleibt, während der ersten Zeit (bis wenigstens während 14 Tagen) das Band zwischen dem CuO und dem Wasser für das erste Molekel, und wahrscheinlich auch noch für das zweite Molekel — vielleicht auch noch für mehr Molekel — verstärkt. Diesem Faktum steht gegenüber, daß nach $4^1/_2$ Monaten die

Menge Wasser, welche das Hydrogel bis 15° und 0 mm festhält, bis auf 0.55 Mol. erniedrigt ist. (S. und L.) Es zersetzt sich also auch bei 15°. Beide Wirkungen sind einander entgegengesetzt. Darin liegt jedoch keine Ungereimtheit, denn für solche entgegengesetzte Wirkungen bestehen Analogien[1]), wenn auch die Erklärung noch fehlt.

Bei der Bereitung der rein kristallinischen Substanz wird, im Gegensatz zu dem Hydrogel, ein chemisches Hydrat $CuO . H_2O$ erhalten, das von Anfang an dauerhaft ist, indem es sich 1. unter Wasser auch bei 100° nicht zersetzt, 2. gegen Kali beständig ist, 3. durch Salzlösungen nicht (oder wenigstens sehr langsam) entwässert und umgesetzt wird. Daraus ergibt sich, daß die Modifikation, die das Hydrogel durch Stehen unter reinem Wasser oder beim Austrocknen erleidet, eine Annäherung ist an den Zustand des kristallinischen Hydrats. Damit steht im Einklang, daß auch nach den Bereitungsweisen E bis I ein amorphes Hydrat gebildet wird, das mehr oder weniger beständig ist und die Zusammensetzung $CuO . H_2O$ besitzt.

Das Stärker- und Schwächerwerden des Bandes zwischen Oxyd und Wasser bei Hydrogelen habe ich schon früher beobachtet, z. B. bei den Hydrogelen von Al_2O_3[2]) und von Fe_2O_3.[3]) Bei der Alaunerde wird die Verbindung mit Wasser beständiger durch Stehen unter Wasser, wie aus der folgenden Übersicht erhellt:

	Zusammensetzung		
	Bei 15° im trockenen Raum	Bei 100° im trockenen Raum	Bei 100° bis 170°
a. Hydrogel aus einer sehr verdünnten Lösung abgeschieden, im frischen Zustande	1,9 H_2O	1,8 H_2O	1,8 bis 1,4
b. Idem aus einer verdünnten Lösung	2,6 H_2O	2,2 H_2O	2,2 bis 1,7
c. Idem nach sechsmonatlichem Stehen unter Wasser	2,95 H_2O	2,9 H_2O	2,9 bis 2,3

[1]) Ich weise z. B. darauf hin, daß das Hydrogel von Zinnsäure und sogenannter Metazinnsäure in einer geringen Menge Kali (in stark verdünnter Lösung) sich löst, d. h. peptisiert wird und nach längerer Zeit sich wieder abscheidet, d. h. pektisiert wird. (Rec. trav. chim. 7, 103 [1888].) Vgl. auch Abschn. A. dieses Buches.

[2]) Rec. trav. chim. 7, 70—86 (1888). Vgl. auch Abschn. A. dieses Buches.

[3]) Rec. trav. chim. 7, 111 (1888). Vgl. auch. Abschn. A. dieses Buches.

Der Hydrat c hat sich dem Zustande des kristallinischen Hydrats am meisten genähert. Denn, wie ich beobachtete, ist die Alaunerde, welche sich aus einer Lösung in Kali durch langsamen Zutritt von Kohlensäure abscheidet, mikrokristallinisch, von der Zusammensetzung $Al_2O_3 . 3H_2O$, nicht hygroskopisch, und beständig bis 170°. Erst bei 180° ist eine geringe Zersetzung bemerkbar, die bei 225° beschleunigt wird. Bei höheren Temperaturen ist die Zersetzung von a und b weiter fortgeschritten als von c, und von c weiter als vom kristallinischen Hydrat. Vom Hydrogel des Eisenoxyds ist es bekannt, daß es nach längerem Stehen unter Wasser weniger Wasser festhält.[1]) Ich beobachtete, daß es frisch bereitet, und mit einem Wassergehalt von $7H_2O$ aufbewahrt, nach sechs Jahren bei 15° und bei 100° bedeutend weniger Wasser zurückhielt.

	Zusammensetzung			
	Bei 15° im trockenen Raum		Bei 100° im trockenen Raum	
Frisch bereitet	2,0 H_2O	Nach 2 Monaten 1,46 H_2O	1,37 H_2O	Nach vielen Stunden 0,96 H_2O
Nach 6 Jahren	1,1 H_2O	Nach 11 Tagen 1,05 H_2O	0,45 H_2O	

Das kristallinische Hydrat $Fe_2O_3 . H_2O$, das ich aus kristallinischem Natriumferrit durch Einwirkung von Wasser bei 15° erhalten habe[2]), wobei es seine Kristallform und Durchsichtigkeit bewahrt, war noch nicht sehr stabil, denn es fing schon bei 100° an, sich etwas zu zersetzen, während dagegen der natürliche Göthit sich erst bei 300° zersetzte.

VI. Schlüsse.

Die beobachteten Erscheinungen beim Hydrogel von CuO, der Entwässerung bei Temperaturen von 15 bis 50° und unter dem Einflusse von Alkali- oder Salzlösungen, — die dabei auftretenden Umsetzungen, — die Absorption von gelösten Substanzen im Hydrogel, — diese Erscheinungen müssen vornehmlich dem kolloiden Zustande desselben zugeschrieben werden. Wie andere Hydrogele (von SiO_2,

[1]) Brescius, Journ. pr. Chem. 3, 272 (1871).
[2]) s. S. 173.

Al_2O_3 usw.) enthält es im frischen Zustande eine große Menge Imbibitions-, resp. Absorptionswasser schwach gebunden in unbestimmten Molekelverhältnissen. Von bestimmten chemischen Hydraten ist noch keine Rede, und es bleibt noch ungewiß, ob schon ein chemisches Hydrat in demselben anwesend ist.

Es verliert in frischem Zustande das Wasser ganz oder fast ganz bei Temperaturen zwischen 15 und 50°, noch rascher unter dem Einflusse von Alkali usw. Jedoch, wenn es schon von Anfang an unter Wasser bei 15° aufbewahrt, oder wenn es als Gallerte, aufsteigend von niedrigen Konzentrationen, der Gasphase ausgesetzt wird, dann erleidet es Modifikationen. Es wird dauerhafter und nähert sich allmählich dem Zustande und der Zusammensetzung des chemischen Hydrats $CuO . H_2O$. Indem es unter fortwährend abnehmender Konzentration der Gasphase Wasser verliert, stellt es sich jedesmal damit ins Gleichgewicht und hält das rückständige Wasser stärker gebunden. Schließlich kann es 1 Mol. Wasser noch bei einer Temperatur nahe an 100° festhalten und bietet dem Einflusse von Alkali- und Salzlösungen größeren Widerstand.

Der Gang der Entwässerung des Hydrogels ist also ein sehr komplizierter Prozeß, welcher noch nicht unter mathematische Formeln zu bringen ist. Die Bildung von chemischen Hydraten kann nicht daraus abgeleitet werden, das Monohydrat ($CuO . H_2O$) vielleicht ausgenommen. — Der Entwässerungsgang weist vielmehr darauf hin, daß der Komplex ursprünglich eine „feste Lösung" darstellt. Die Bildung von wirklichen Hydraten mit mehr als 1 Mol. H_2O unter anderen bestimmten Umständen ist damit nicht ausgeschlossen; jedoch scheint der Übergang eines Hydrogels in ein chemisches Hydrat im allgemeinen allmählich stattzufinden und er ist uns in seinem Wesen noch zu unbekannt, als daß wir die Bildung eines Hydrats aus dem Hydrogel scharf unterscheiden könnten. Dasselbe gilt im allgemeinen vom Übergange einer „festen Lösung" in eine chemische Verbindung.[1]) Wenn das Hydrat von CuO (nach A. Becquerel, Böttger usw.) rein kristallinisch bereitet ist, so hat es von Anfang an die Zusammensetzung $CuO . H_2O$, ist dauerhaft gegenüber Alkalien, Salzlösungen, Erhitzung bis 100° (unter Wasser oder trocken). Ja es kann sogar nach verschiedenen anderen Methoden amorph bereitet werden und

[1]) Auf diesen Gegenstand hoffe ich später zurückzukommen. Eine Untersuchung über Palladiumwasserstoff ist im Laboratorium im Gange.

diese Beständigkeit mehr oder weniger besitzen. Es läßt sich also annehmen, daß es durch eine geeignete Bildungsweise noch viel fester konstituiert zu erhalten ist.

Nachtrag 1910. In der folgenden Abhandlung „Der Hydrogel der Kieselsäure" ist die Erscheinung des Umschlages noch ungenügend erklärt. Wohl ist auf Seite 207 mitgeteilt, daß im Punkte O der Entwässerungskurve eine sichtbare Modifikation des Gels eintritt (den ich Umschlagspunkt genannt habe), aber auf Seite 266 ff. (über die Erklärung dieser Erscheinungen) ist dieser Umschlag nicht näher erklärt, weil damals noch nicht beobachtet war, daß das Gelvolum in diesem Umschlagspunkte sich bei der weiteren Entwässerung nicht weiter zusammenzieht, sondern konstant bleibt, und daß sich allmählich Poren oder Mikrohohlräume bilden, deren Gesamtvolum dem Volum des dabei verdampfenden Wassers entspricht. Die Beobachtungen über diese Konstanz des Gelsvolums und des Hohlräumevolums sind erst im folgenden Jahre (1898) in der dritten Abhandlung mitgeteilt und veröffentlicht. In der letzten Abhandlung (zehn Jahre später, 1909), ist die Entwässerung beim Umschlag noch eingehender untersucht. Damals wurde bestimmt, wo zwischen den Punkten der Entwässerungskurve O und O_1 das Maximum der Trübung eintritt, und wie nach O die Trübung abnimmt und in O_1 ganz verschwunden ist. Es hat sich herausgestellt, daß, wenn das Hydrosol der Kieselsäure zum Hydrogel wird, eine erste Gerinnung und also die Bildung eines ersten Mizellgewebes, welches ein zweites Sol einschließt, stattfindet. Dieses zweite Sol enthält weniger gelöste Kieselsäure als das ursprüngliche oder erste Sol. Beim Umschlag findet eine neue Koagulation oder zweite Gerinnung (s. unten) im Mizellgewebe statt, wobei ein neues gröberes Mizellgewebe entsteht, welches ein neues Sol einschließt. Dieses dritte Sol enthält wieder weniger gelöste Kieselsäure als das zweite Sol.

Wenn die Trübung zwischen O und O_1 ihr Maximum erreicht hat, nachher hinter diesem Maximum abnimmt und bei O_1 verschwunden ist, dann ist das Gel wieder homogen geworden. Man kann also annehmen, daß die Mizellen zusammengeflossen sind und das Gewebe also noch eine gewisse Beweglichkeit erhalten hat.

Der Umschlag wie die Porenbildung haben sich jetzt als voneinander gewissermaßen unabhängige Erscheinungen gezeigt. Der Umschlag kann später eintreten als die Porenbildung; doch wenn diese Porenbildung eingetreten ist, dann ist auch das Volum konstant geworden. Hinter O und O_1 bleiben die Poren vermehrt, nur hält die Verdampfung an. Die Dimensionen dieser Poren oder Hohlräume sind merkbar kleiner als die Wellenlänge des Lichtes, und darum erzeugt der Unterschied im Lichtbrechungsvermögen zwischen der Mizellensubstanz keine Trübung, also keine sichtbare Erscheinung.

E. Die Absorption des Wassers in den Kolloiden, besonders in dem Gel der Kieselsäure.[1] (Die Absorption. I.)

I. Einleitung.

Im Anschluß an und in Verfolgung meiner früheren Untersuchungen: 1. über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der anorganischen Oxyde im kolloiden Zustande, nämlich der Hydrogele von SiO_2, SnO_2, MnO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, BeO, MgO, zuletzt von CuO;[2] 2. über deren Apsorptionsvermögen für Säuren, Basen, Salze; 3. über deren Übergang in kristallinische wahre Hydrate — wünsche ich jetzt eine ausführliche, schon im Jahre 1890 angefangene Untersuchung mitzuteilen über die Entwässerung und über die Wiederaufnahme von Wasser des Hydrogels von SiO_2 bei einer bestimmten Temperatur.

Die Untersuchung betrifft also die Bestimmung der Isotherme bei 15° vom System: kolloides Siliziumoxyd, Wasser.

Es haben sich dabei einige merkwürdige Erscheinungen gezeigt, die einen ersten Beitrag auf diesem noch wenig bekannten Gebiete liefern.

Einige allgemeine Betrachtungen über den eigentlichen Zustand der kolloid abgeschiedenen Substanz müssen zum guten Verständnis des folgenden vorangehen.

Die Gele (Hydro- oder andere Gele) sind als Niederschlagsmembranen zu betrachten. Sie stimmen mit organischen Geweben insofern überein, als sie ebenso ein Maschenwerk von amorph zusammenhängenden Teilen bilden und mit einer Flüssigkeit aufgequollen sind, und außerdem diese einschließen. Trocken geworden quellen sie entweder wieder in Wasser auf oder sie absorbieren wenigstens eine gewisse Menge Wasser (oder andere Flüssigkeit).

Ich erlaube mir den Ausdruck von A. E. Nägeli für die Formele-

[1] Z. f. anorg. Chem. **13**, 234 (1896).

[2] s. Abschn. D. S. 176 u. ff.

mente dieser Gewebe: Mizellen vorläufig zu übernehmen, weil Nägelis Ansichten über die Mizellen der quellungsfähigen Stoffe wie Amylum, Zellulose, Eiweißsubstanzen usw. auf anorganische Hydrogele mehr oder weniger passend sind. Die Anziehung der Mizellen aufeinander und auf das Imbibitionswasser kommt auch hier in Betracht. Der Ausdruck: mizellares Imbibitionswasser kann auch für das Absorptionswasser der anorganischen Hydrogele angewandt werden. Davon läßt sich das Wasser unterscheiden, das bloß eingeschlossen ist und von Nägeli kapillares Imbibitionswasser genannt wird. Will man diesen Ausdruck behalten, so muß man darauf Rücksicht nehmen, daß die mit diesem Wasser gefüllten Räume von sehr geringer Abmessung sein müssen. Ich werde vorläufig nur von „im Gewebe eingeschlossenem" Wasser reden. Für eine feste Lösung kann das Gel mit seinem Mizellarwasser nicht gehalten werden (s. X S. 266).

Bei diesen Mizellen ist eine Verschiebung möglich, denn wenn man einen Klumpen, wie ich bei dem Gel der Kieselsäure beobachtete, zerteilt und aufreibt, und ihn dann der Ruhe überläßt, so sammeln sich die Flocken wieder zu einem einzigen zusammenhängenden Klumpen, der viel Wasser einschließt, nach einiger Zeit wieder durchsichtig wird wie helles Glas, und an der Luft zu einer harten glasartigen Masse eintrocknet.

Die Flüssigkeit, die mit der Substanz den Gelzustand darstellt, kann sehr verschiedener Natur sein. Alkohol, Methylalkohol, Schwefelsäure, Essigsäure, Glyzerin usw. können die Stelle des Wassers ersetzen.

Der Übergang des anfänglich noch kolloid in Lösung vorhandenen Gels (über die Lösung der Kolloide werde ich später ausführlicher berichten) zu einem Maschenwerk von Mizellenverbänden mit eingeschlossenem und mit imbibiertem Wasser — also die Koagulation — ist graduell, und findet um so langsamer statt, je verdünnter die Lösung ist. Schließlich kann alles Wasser zwischen diesem Maschenwerk absorbiert und eingeschlossen sein, wie es z. B. bei der Kieselsäure, bei Eiweißsubstanzen usw. vorkommt.

Dabei muß man jedoch noch in Betracht ziehen, daß das Gel, wie es sich ursprünglich aus der Lösung mit dem eingeschlossenen und dem mizellaren Imbibitionswasser abscheidet, entweder anhydrisch oder ein chemisches Hydrat sein kann. So hat es sich aus meinen Versuchen als wahrscheinlich herausgestellt, daß die kolloid abgeschiedene Magnesia ein Kolloid des Hydrats $MgO.H_2O$ ist.

So wie nun das Imbibitionsvermögen bei organischen Geweben

verschieden ist, und sich auch mehr oder weniger ändert, wenn das Gewebe eintrocknet oder erhitzt wird, oder gelöste Substanzen absorbiert hat, so treten diese Änderungen bei den anorganischen Gelen oder Niederschlagsmembranen nicht weniger stark hervor.

Eine Bedingung dieser eigentümlichen Absorption des Wassers (resp. von Alkohol, Schwefelsäure, Essigsäure, Glyzerin und andere Flüssigkeiten) ist natürlich diese: daß die Imbibitionsflüssigkeit die Substanz gänzlich durchdringt, so daß bei erneuter Imbibition des trocken gewordenen Gels die absorbierte Flüssigkeit nicht oberflächlich anhängt (wie bei gewissen hygroskopischen Substanzen), sondern daß der Mizellenverband wieder gänzlich von der Flüssigkeit durchdrungen wird zu einer durchsichtigen Masse. Dabei ist keine Rede von sichtbaren Poren, die sich mit der Flüssigkeit ausfüllen, sondern von mizellaren Interstitien.

Organische Membranen halten bedeutende Mengen Wasser absorbiert[1]), oder können sie unter Aufquellung absorbieren[2]). Das gilt auch von den anorganischen. Wenn das Hydrogel von SiO_2 nach Wasserverlust schon ziemlich fest geworden ist, enthält es noch reichlich sein doppeltes Gewicht an Wasser (bis $8H_2O$ auf $1SiO_2$).

Wie stark das mizellare Imbibitionswasser von den organischen Geweben festgehalten wird, haben Versuche gelehrt. Unter bedeutender Wärmeentwicklung quellen Weizenstärke (Nägeli), Erbsenmehl (Reinke), trockenes Thalloma von Laminaria in Wasser auf. Dabei können hohe äußere Drucke überwunden werden. Umgekehrt muß, um das Wasser aus der gequollenen Masse wieder herauszupressen, ein steigender Druck ausgeübt werden, um so stärker, je wasserärmer die Masse wird.[3])

Daß diese Erscheinungen der organischen gelatinösen Membranen auch bei anorganischen Niederschlagsmembranen oder Gelen in analoger Weise stattfinden, läßt sich aus meinen früheren Untersuchungen über die kolloiden Oxyde und über die Absorptionsverbin-

---

[1]) Nach A. E. Nägeli enthalten gelatinöse Membranen von Nostazeen, Palmellazeen ihr doppeltes Gewicht an Wasser und noch mehr.

[2]) Nach Nägeli enthalten imbibierte Stärkemehlkörner 40—50% ihres Gewichtes an Wasser.

[3]) Nägeli teilt mit, daß das Laub von Laminaria, wenn es ganz aufgequollen ist, zuerst unter schwachem Druck Wasser verliert; daß der Druck jedoch fortwährend gesteigert werden muß und schon 16 Atm. beträgt, wenn der Wassergehalt auf 170%, und 200 Atm. wenn der Gehalt auf 93% gesunken ist.

dungen ableiten.[1]) Aus dem Maschenwerk der Mizellenverbände muß beim Eintrocknen die Entwässerung mit stetig abnehmender Geschwindigkeit und stetig abnehmender Konzentration der Gasphase (= Dampfspannung) stattfinden; ebenso muß die Wiederaufnahme des Wassers[2]) mit stetig abnehmender Geschwindigkeit und stetig zunehmender Konzentration der Gasphase stattfinden. Bei der Wiederaufnahme muß die Substanz die Flüssigkeit wieder gänzlich in allen ihren Teilen aufnehmen, wenn auch die Quellung bedeutend verringert ist. Die Menge der mizellaren und der außermizellaren Imbibitionsflüssigkeit, welche ursprünglich gebunden war oder nach Entwässerung wieder aufgenommen wird, und welche abhängig ist von der Dampfspannung der Flüssigkeit (= der Konzentration der Gasphase), muß in bedeutendem Maße auch noch abhängig sein von der Struktur des Maschenwerkes und von den Änderungen, die die Mizellen durch Eintrocknen, Hitze, Absorption von anderen gelösten Substanzen (Säuren, Basen, Salzen usw.) erfahren. Das alles hat sich nun auch im allgemeinen bei meinen letzten Untersuchungen bewährt[3]), und damit ist die große Differenz dieser Prozesse mit dem Prozesse der umkehrbaren Dehydratation und Rehydratation der chemischen Hydrate noch deutlicher, als bei meinen früheren Untersuchungen ans Licht getreten. Jedoch es fehlte noch eine ausführliche, schrittgemäße Untersuchung über die Entwässerung und Wiederaufnahme des Wassers durch ein Hydrogel bei einer bestimmten Temperatur, um daraus eine Isotherme für den Gang der Entwässerung und der Wiederaufnahme des Wassers in seiner Abhängigkeit von der Konzentration der Gasphase genau konstruieren zu können. Ich habe dies jetzt für SiO_2 bei 15° ausgeführt. Auf die Mitteilung der Resultate lasse ich die allgemeinen theoretischen Betrachtungen folgen, die sich daran anknüpfen lassen.[4])

---

[1]) Vergl. Abschn. A. S. 1 u. ff.; Abschn. C. S. 145 u. ff.; Abschn. D. S. 176 u. ff. Ferner: Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1467 (1880). Journ. pr. Chem. 23, 324 und 379 (1881). Landw. Vers.-Stat. 25, 69—136.

[2]) Ich vermeide hier wie im folgenden die Ausdrücke Dehydratation und Rehydratation, um diese für chemische Hydrate zu reservieren.

[3]) Einen Anfang damit machte ich schon beim Hydrogel des Kupferoxyds. Siehe S. 181, Fig. 1, die beiden Isothermen (bei 15°) für Entwässerung und Wiederaufnahme von Wasser. Eine vorläufige Mitteilung über die Isotherme der Kieselsäure gab ich in der Sitzung der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam vom 26. Nov. 1892.

[4]) Ich mache darauf aufmerksam, daß auch G. Tammann, ohne von mei-

Für die Kieselsäure hatte ich (im Jahre 1888) einzelne Bestimmungen gemacht für drei Isothermen bei 15°, 48° und 100°.[1])

	Wassergehalt der Kieselsäure aus alkalischer Lösung abgeschieden und bei 100° getrocknet		
	Im mit Wasserdampf gesättigten Raum	Im Raum für $\pm^3/_4$ gesättigt	Im trockenen Luftstrome
	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Mol. H_2O
Bei 15°	4,3	1,45	0,26
„ 48°	1,57	0,33	0,23
„ 100°	0,37	0,2	0,14

Sie ergeben deutlich die Abhängigkeit des Wassergehaltes von T (Temperatur) und C (Konzentration der Gasphase); jedoch ist eine Bestimmung einer viel größeren Zahl von Gleichgewichtspunkten nötig, um zu untersuchen: 1. ob der Gang der Entwässerung eine kontinuierlich veränderliche ist, 2. ob dabei Sprünge oder wenigstens Unregelmäßigkeiten vorkommen, die über die Art, wie das Wasser gebunden ist, einigen Aufschluß geben, und 3. ob der Prozeß ganz oder nur teilweise umkehrbar ist.

Daß diese Untersuchung sehr lange gedauert hat, ist begreiflich, denn die Gleichgewichtszustände werden nur nach Tagen oder Wochen erreicht.

Im Anfange zeigten sich so viel Unregelmäßigkeiten und voneinander abweichende Resultate, daß die Erscheinungen unentwirrbar schienen.

Da jedoch wiederholt für eine und dieselbe Menge Kieselsäure eine regelmäßige Kurve (p. c.) erhalten wurde, so schien es angemessen, den Ursachen der Störungen nachzuspüren. Es ergab sich nach

---

nen früheren Arbeiten Kenntnis erhalten zu haben, sich geäußert hat wie folgt: „Für diese hydratischen Stoffe (Niederschlagsmembranen) ist es, wie z. B. für Kieselsäurehydrat, wahrscheinlich, daß die Kurven ihrer Dampfspannungen nach dem Wassergehalt des Hydrats hier durch eine stetig gekrümmte Linie, ohne Sprünge, wie bei gewissen Salzhydraten, dargestellt werden. Man darf ferner annehmen, daß durch das Imbibitionswasser, das kolloide Stoffe (zu denen die Niederschlagsmembranen gehören) aufnehmen, die Dampfspannung einer solchen hydratischen Niederschlagsmembrane gleich der des reinen Wassers werden kann." (Zeitschr. phys. Chem. **10**, 263 [1893]).

[1]) Rec. trav. Chim. Pays-Bas. **7**, 72 (1888); vergl. auch Abschn. A. dieses Buches.

längerer Zeit, daß die bedeutendsten Faktoren, die mitspielen, die folgenden sind:

1. Die Verschiedenheit im mizellaren Bau, je nachdem das Gel aus einer konzentrierten alkalischen SiO_2-Lösung durch eine Säure momentan abgeschieden war oder aus einer verdünnten nach Verlauf einiger Zeit.

2. Die Modifikation, die das Gel durch die Zeit erfährt in der Frist von ein oder zwei Jahren.

3. Der Einfluß der Geschwindigkeit der Entwässerung auf den Gang derselben ausgeübt.

4. Gewisse Nachwirkungen (Hysteresen) bei der Ent- und Wiederwässerung.

5. Eine innere Umsetzung (Umschlag) an einem gewissen Punkte der Entwässerung, welche für den weiteren Verlauf der Entwässerung und der Wiederwässerung bestimmend und welche von den unter 1, 2, 3, 4 genannten Einflüssen abhängig ist.

Erst nachdem diese Einflüsse und Erscheinungen, namentlich die drei letzten, sich herausgestellt hatten und ihnen quantitativ nachgespürt war, gelang es, die Regelmäßigkeit des Prozesses zu entdecken und fast alle Beobachtungen, wenn nicht theoretisch zu deuten, so doch unter bestimmte Gesichtspunkte zusammenzufassen.

II. Bereitung der Versuchs-Substanz. Bestimmungsmethoden.

Da es wahrscheinlich war, daß die Konzentration der Lösung, aus welcher das Hydrogel sich abschied, auf die Molarkonstitution Einfluß hatte, wie ich das früher bei der Alaunerde usw. beobachtet habe, so bereitete ich das Hydrogel aus Lösungen verschiedener Konzentration. Das Wasser der verdünnten Salzsäure wurde dabei mit in Rechnung gezogen.

	% Gehalt an SiO_2	Auf 1 Mol. SiO_2	
A_7	7	35 Mol. H_2O	Die verschiedenen Gele werden angedeutet durch das Zeichen A_7 usw. Die Zahlen 7, 5, 3, 1 geben den Prozentgehalt an SiO_2 der Lösung an, aus welcher sie abgeschieden ist.
A_5	5	63 „ „	
A_3	3	108 „ „	
A_1	1	331 „ „	

Die bezeichnete Menge sehr verdünnter Salzsäure (im geringen Überschuß) wurde auf einmal unter raschem Umrühren zugemischt, und darauf einzelne Tropfen Ammoniak (ausgenommen bei A^7), solange die Reaktion noch schwach und sauer blieb. A_7 koagulierte schon

beim Zumischen in den Bahnen des Rührers in dicken körnigen Stücken. A_2 fing gleich an zu opalisieren und war innerhalb einer Minute gleichmäßig und steif koaguliert. A_8 koagulierte zu einem weicheren Koagulum und brauchte dafür eine längere Zeit ($= \frac{1}{4}$ Stunde). A_1 zeigte nach kurzer Zeit eine schwache Opalisation, die allmählich stärker wurde; die Koagulation zu einer sehr weichen Masse war nach einigen Stunden beendet.

Die körnigen Stücke von A_2 und der glashelle Klumpen von A_5, wie auch von A_3 und A_4 wurden mit Wasser in einem Mörser verrieben und mit sehr großen Mengen Wasser per decantationem ausgewaschen, bis die Chlorreaktion verschwand. Da das Gel nicht allein Wasser, sondern auch das Alkalichlorür absorbiert hält[1]), dauert das Auswaschen lange. Die Flocken wurden auf ein über einen Holzrahmen ausgespanntes Kolatorium gebracht und abtropfen gelassen.

Um das Gleichgewicht des Gels mit verschiedenen Konzentrationen der Gasphase zu erhalten, wurde es über Schwefelsäure von verschiedener Verdünnung[2]) (deren Dampfspannung bekannt war) in einen dunklen Schrank gestellt, und zwar bei soviel als möglich konstanter Temperatur. Eine Prüfung dieser Methode durch einige unmittelbare Dampfspannungsbestimmungen von Gelen bekannter Zusammensetzung fiel befriedigend aus (siehe darüber ausführlich unten: Anhang I).

Vor der Besprechung der Beobachtungsresultate ist es nötig, den Wert der Bestimmungen und die erreichte Genauigkeit zu kritisieren.

Erstens war es die Frage, ob der Zustand des Gels, was den Grad der Verteilung (Klumpen, Körner, feines Pulver) anbetrifft, für das Gleichgewicht gleichgültig war. Aus vielen vergleichenden Reihenbeobachtungen mit demselben Hydrogel, als Klumpen, als kleinere Körner, als feingeriebenes Pulver, ergab sich, daß alle denselben Wassergehalt bei derselben Gasphasenkonzentration erreichen, sei es bei der Entwässerung, sei es bei der Zurückwässerung. Ja selbst die für die Erreichung des Gleichgewichtes verbrauchte Zeit war nicht bedeutend verschieden. Die Zahlen findet man unten im Anhang II.

Zweitens war es die Frage, ob die kleinen Temperaturwechsel

[1]) Siehe meine Abhandlung über die Absorption von Säuren, Basen, Salzen durch kolloide Kieselsäure, Zinnsäure, Mangandioxyd usw. (Journ. f. prakt. Chem. 23, 324—349 u. 374—395 [1881].)

[2]) Siehe hierzu Anhang I, S. 285.

von 1—2°, welche in den langen Zeiträumen der Versuche stattfanden — namentlich die höheren Sommertemperaturen bis 21° — nicht zu störend auf die Resultate einwirkten, wenn die Zunahme oder Abnahme der Dampfspannung für verdünnte Schwefelsäure und für das Hydrogel nicht genügend gleichen Schritt halten, falls die Zunahme oder Abnahme einige Grade Celsius beträgt. Eine Untersuchung ergab, daß allerdings eine Differenz von 0.1 H_2O durch eine Zunahme der Temperatur von 15—22° stattfinden kann. Eine Temperatur über 18½° ist bei den Bestimmungen eine Ausnahme gewesen. Bei den Winterbeobachtungen wurde dafür gesorgt, daß die Temperatur nicht unter 13° sank (siehe ausführlich darüber unten im Anhang III).

Drittens war es die Frage, ob das Erreichen eines Gleichgewichtes überhaupt wohl möglich wäre, erstens weil die dafür nötige Zeit zu groß (vielleicht unendlich groß) ist und zweitens (was noch bedenklicher wäre) weil in dieser langen Zeit die Modifikation des Gels, welche eine Abschwächung ihres Bindungsvermögens hervorbringt, zu bedeutend wird. Die Untersuchung hat gelehrt, daß bei der langsamen Entwässerung des frischen Gels — unter Abnahme des Druckes jedesmal um — 1 mm — das Gleichgewicht annähernd in einigen Tagen erreicht wird. Ich verstehe darunter, daß der Wasserverlust, der bei allen Versuchen unter konstanter Dampfspannung stetig abnimmt, sich bis auf — 0,01 Mol. H_2O in einem Tage erniedrigt hat. Diese Menge entsprach in den Versuchen gewöhnlich einem Milligramm. Der wöchentlich oder monatlich bestimmte Verlust nimmt dann weiter fortwährend ab und wird verschwindend klein nach Verlauf von 1 bis 2 Jahren.

Dadurch verliert das Gel im ganzen noch 0,3—0,55 Mol. H_2O, worüber unten (Abschnitt VI. 4. und Tabelle X—XII) berichtet wird.

Wenn dagegen bei der Entwässerung ein Gehalt von — $1 H_2O$ erreicht ist, dann kann bei der weiteren Entwässerung des Gels, ebenso bei der Wiederaufnahme von Wasser und ebenso bei der erneuerten Entwässerung in verhältnismäßig kürzerer Zeit (d. h. in einem oder wenigen Tagen) Gleichgewicht erhalten werden. Es hat sich dies als erwünscht herausgestellt, um für denjenigen Teil der Entwässerungskurve (p, c), der dem Umschlag vorhergeht, ein nur annäherndes Gleichgewicht zu erreichen (annähernd nach der obigen Definition). Doch ist auch eine Reihe Bestimmungen gemacht worden, wobei das Gel während einer langen Zeit einem konstanten Dampf-

druck ausgesetzt wurde (Figg. 11, 12, 13). Zur Abkürzung benutze ich im weiteren die folgenden Zeichen:

Der Pfeil ↓ deutet immer Entwässerung an.

Der Pfeil ↑ deutet immer Wiederwässerung an.

A gilt für das Gel, bevor es über H_2SO_4 entwässert ist.

In Übereinstimmung damit sind die Pfeilspitzen gerichtet, welche die Versuchspunkte auf den Kurven andeuten: Wenn ein Punkt der Entwässerung bei der Wiederwässerung aufs neue erreicht wird, gilt das Zeichen ×; wenn ein Punkt zwei- oder dreimal erreicht ist bei Wiederholung des ganzen Prozesses, werden zwei oder drei Pfeilspitzen gezeichnet.

Z gilt für das Gel, nachdem es über H_2SO_4 entwässert ist; Z ↑ bedeutet also die Wiederwässerung, Z ↓ die Wiederentwässerung.

Die Zeichen A und Z gelten sowohl für das Gel selbst als für die Kurven; im letzten Fall mit einem Pfeil.

In der Entwässerungskurve A werden drei Teile unterschieden: $A\beta\downarrow$ vor dem Umschlag, $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha\downarrow$ nach demselben.

Wenn eine Entwässerung oder Wiederwässerung teilweise, also zwischen zwei Wasserdampfspannungen stattfindet, wird das bei den Pfeilen angedeutet; z. B. bedeuten

$$\begin{matrix} 10 & 10 \\ \downarrow & \uparrow \\ 6 & 6 \end{matrix}$$

eine Entwässerung und eine Wiederwässerung zwischen einem Druck von 10 und 6 mm, resp. zwischen 6 und 10 mm.

Die folgenden Abkürzungen möge der Leser noch genehmigen:

Ein hoher oder niedriger Umschlag bedeutet, daß der Umschlag bei höherem Druck (z. B. bei 10 mm) oder bei niedrigerem Druck (z. B. bei 4 mm) stattfindet.

Wenn von einem Gel erwähnt wird, daß es eine höhere oder eine niedrigere $A\alpha$ hat, bedeutet dies, daß der Wassergehalt in den Punkten dieses Kurventeils $A\alpha$ im Vergleich mit anderen Gels höhere oder niedrigere Werte hat.

Im ganzen sind wohl 90 Beobachtungsreihen mit 32 Substanzen verschiedener Bereitung und verschiedenen Alters gemacht worden (s. Tabelle I).

Die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Konzentrationen der Gasphase (= Dampfdruck) bei den Versuchen betrug gewöhnlich $\pm$ 1 mm; jedoch betrug in der Nähe des Umschlagspunktes und auf dem Kurventeil $\alpha\beta$ die Differenz oft nur 0.3—0.2 mm.

III. Allgemeiner Gang der Entwässerung und Wiederwässerung.

1. Äußere Erscheinungen.

Das Gel ist dem flüssigen Zustande noch um so näher, aus je verdünnterer Flüssigkeit es als ein Maschenwerk abgeschieden ist, und schließt dann eine unbestimmt große Menge Wasser ein. So schloß bei A_1 1 Mol. SiO_2 330 Mol. H_2O ein. Doch auch nachdem das Koagulum mechanisch in Flocken verteilt und mit Wasser zerrieben ist, hält es noch eine sehr große Menge Wasser zurück, um so mehr, aus je verdünnterer Flüssigkeit es entstanden ist, z. B.:

Ursprüngliches Koagulum	Auf 1 Mol. SiO_2	
	I. Mol. H_2O 63	II. Mol. H_2O 331
Nachdem es verteilt, ausgewaschen und einige Zeit auf dem Kolatorium zum Abtropfen gestanden hatte und von dem Tuch genommen worden	50	120 bis 90 in verschiedenen Bereitungen

Sehr merkwürdig ist es nun — und der halbflüssige Zustand des Ganzen wird dadurch bewiesen — daß Flocken wieder zu einem Klumpen zusammenfließen, welcher aufs neue einen Zusammenhang erhält und nach einiger Zeit wieder durchsichtig wird wie ein Glas — bei einem Gehalt von $\frac{1}{2}$ 120 bis 50 Mol. H_2O.

Ist das Koagulum schon von Anfang sehr steif, weil es sich aus einer konzentrierten Lösung abgeschieden hat, wie A_7:

nach Verteilen, Abwaschen, Abtropfen . 22 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2.
Ursprünglich . . . . . 35 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2,

dann fließen die durch mechanische Verteilung erhaltenen Flocken nicht mehr zusammen, sondern es bleibt eine körnige Masse.

Der Zusammenhang des Koagulums vergrößert sich und das Wasser muß mit größerer Kraft ausgepreßt werden, je nachdem der Wassergehalt durch langsame Verdampfung abnimmt (S. 198). Diese Eigenschaft stimmt damit überein, daß die letzten Teile Wasser aus dem Gel nur bei höherer Hitze ausgetrieben werden. Wird das Gel A_1 zwischen unglasierten Porzellanplatten einmal ausgepreßt unter einem Überdruck von etwa $^1/_2$ Atm., dann zerteilt es sich in kleinere abgeplattete Körner, die nach den Analysen (von verschiedenen Bereitungen) einen Gehalt von 19—20 Mol. H_2O enthalten.

Bei einem Gehalt von 40—30 Mol. H_2O läßt das Gel sich schon schneiden; bei $\pm$ 20 ist es schon ziemlich steif; bei $\pm$ 12 läßt es sich bereits fein reiben, doch hängt es dann noch am Glase an. Bei $\pm$ 10 H_2O wird es schon bröcklig. Bei 8—7 H_2O sprangen einmal die Stücke elastisch auseinander, als es in einem Mörser zerkleinert wurde. Bei 6 H_2O ist es schon zu einem feinen und augenscheinlich trockenen Pulver zerreibbar. Alle Übergänge sind kontinuierlich.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich nicht scharf nachweisen, wann bei der allmählichen Entwässerung das Kolloid kein flüssiges Wasser mehr gebunden hält, entweder in dem Maschenwerk eingeschlossen oder außermizellar gebunden, und wann nur festes Wasser anwesend ist. Der Übergang von flüssigem zu festem Wasser scheint ganz allmählich zu sein. Da jedoch (s. Anhang II) dieselbe Zusammensetzung erhalten wurde, gleichgültig ob das Gel noch einen Klumpen bildete oder in kleine Teile verteilt, ja sogar feingerieben war, so darf man annehmen, daß bei einem Gehalt von $\pm$ 6 H_2O oder noch höher das lose eingeschlossene oder sehr schwach gebundene Wasser schon verschwunden und nur von stärker gebundenem (nur mizellarem?) Wasser die Rede ist.

Der glashelle homogene Klumpen bekommt, wenn schrittweise entwässert, keine Risse und trocknet unter stetiger Abnahme des Volums zu einer harten homogenen Glassubstanz ein, die auch bei langsamer Erhitzung bis zum Glühen ihre Form bewahrt.

Bei schnellerer Entwässerung oder wenn der Klumpen ursprünglich nicht gleichmäßig zusammenhängend war, teilt er sich oft in kleinere Stücke.

Auch bei der Wiederwässerung bewahrt er seine Form, sowohl nach Entwässerung bei 15°, als nach dem Glühen. Die Menge aufgenommenen Wassers ist dieselbe für einen Klumpen wie für kleine Körner und wie für feingeriebenes Pulver. Das erhellt aus der Tabelle im Anhang II.

Das alles spricht wohl dafür, daß das stark gebundene Wasser an den kleinsten Teilen (Molen oder Molekülen?) gebunden ist und also bei Wiederaufnahme die Substanz bis in diese kleinsten Teile wieder durchdringt, bzw. die mizellaren Interstitien wieder ausfüllt. So kommt dann die wasserbindende Kraft nicht der Oberfläche der gröberen Teile, sondern den kleinsten Molen, (den Mizellen A. E. Nägelis) zu. Die Erscheinung ist keine Adsorption, sondern eine Absorption.

Schon früher habe ich gefunden, daß bei einer solchen Absorption das Verhältnis zwischen dem Wassergehalt des Gels (der Kon-

zentration c_2) und der dazu gehörigen Konzentration der Gasphase (c_1), welche der beobachteten Dampfspannung entspricht, mit der Konzentration selbst sich ändert. In der Formel

$$\frac{\text{Konzentration Gel}}{\text{Konzentration Gasphase}} = \frac{c_2}{c_1} = k$$

ist der Koeffizient k also keine Konstante, sondern von der Konzentration selbst abhängig. Die Linie (p. c) ist keine Gerade, die durch den Ursprung (den Nullpunkt von Druck und Gehalt) geht, sondern eine Kurve.

Eine wichtige äußere Erscheinung muß hier schon erörtert werden. Bei der Entwässerung, nach der auf S. 203 beschriebenen Methode ausgeführt (angenähertes Gleichgewicht), tritt, wenn der Gehalt bis zwischen 3 und 1.5 H_2O und der Druck zwischen 10 und 4.5 mm erniedrigt ist, eine sichtbare Modifikation auf, schon oben als Umschlag erwähnt. Der Gehalt und der Druck, bei welchen diese Erscheinung stattfindet, hängt von der Bereitungsart des Gels, von dem Alter desselben, von der Geschwindigkeit der Entwässerung ab[1]) und zeigt außerdem noch eine gewisse Labilität (was beweist, daß noch andere Faktoren Einfluß üben). Das Gel fängt an einem gewissen Punkte an trübe zu werden, erst blau opalisierend und fluoreszierend, dann weiß mit Porzellanglanz, dann opakweiß (kreideweiß) ohne Glanz.

Von dem Anfangspunkte oder bisweilen von zwei oder mehreren Anfangspunkten breitet sich diese Trübung über das ganze Stück aus.

Die ganze Erscheinung ist am deutlichsten, wenn der Umschlag schon bei höherem Druck und Gehalt — z. B. 8,7 mm $\pm$ 2,2 H_2O — stattfindet und der fast horizontale Teil der Kurve am längsten ist (z. B. sich über $\pm$ 1 Mol. H_2O ausdehnt).

Der Gang der Entwässerung wird dabei geändert.

Die Kurve (p. c) (s. Fig. 1, S. 214 zwischen den Punkten O und O_1) nähert sich einer horizontalen Linie über eine gewisse Strecke. Das Bindungsvermögen des Gels nimmt also stärker ab wie vor dem Umschlag. Bei weiterem Entwässern verschwindet allmählich die Trübung auf dieselbe Weise, wie sie entstanden ist. Das Gel wird erst porzellanartig, dann blau-fluoreszierend, dann allmählich wieder glashell und homogen, und bleibt so bis zur gänzlichen Entwässerung.

Auch wenn das Gel nach dem Umschlag sogleich wieder höheren

[1]) Siehe unten Abschnitt VI.

Wasserdampfspannungen ausgesetzt wird und wieder Wasser aufnimmt, wird es allmählich homogen und glashell.

Diese Umsetzungen lassen sich wiederholen. Das Gel erfährt also eine besondere Modifikation, die unter gewissen Bedingungen [illegible] unkehrbar ist. Der Gehalt und die Dampfspannung, wobei dieser Umschlag stattfindet, hängt (wie oben gesagt) von der Bereitungsweise des Gels, von der Geschwindigkeit der Entwässerung, vom Alter des Gels usw. ab. Darum ist es sehr merkwürdig, daß die Bestimmungen aller Kurven (p. c) ergeben haben, daß die Lage des Umschlagspunktes für den weiteren Lauf der Entwässerungskurve und für den Lauf der Wiederwasserungskurve und der Wiederentwässerungskurve **bestimmend** ist.

2. Die Verdampfungsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit, womit das Wasser aus dem Gel verdampft, wenn es einer niederen Dampfspannung ausgesetzt wird, muß über die Stärke der Bindung bei jedem Gehalt einigen Aufschluß ergeben.

Freies Wasser verdampft bei einer konstanten Temperatur und bei einem konstanten Wasserdruck (niedriger als der Druck des gesättigten Wasserdampfes) mit konstanter Geschwindigkeit.

Dasselbe gilt von festen chemischen Hydraten (Säuren, Salzen, Oxyden, worauf Müller-Erzbach bekanntlich seine Methode gegründet hat, um der Zahl der Hydrate eines Salzes oder Oxydes nachzuspüren.

Solange noch Teile eines höheren Hydrats, dessen Dissoziation unter einem konstant gehaltenen Druck stattfindet, anwesend sind, so lange ist die Geschwindigkeit der Dissoziation konstant; denn in einem beschränkten Raume werden in gleichen Zeiten gleiche Mengen Wasser entbunden. Sobald jedoch das höhere Hydrat ganz zersetzt ist und die Dissoziation eines niederen Hydrats anfängt, ist die Geschwindigkeit eine andere geworden und hält sich wieder konstant, bis auch dieses Hydrat zersetzt ist.

Bei der Verdampfung von außermizellar- und mizellar-gebundenem — und im allgemeinen von absorbiertem — Wasser muß eine stetig abnehmende Geschwindigkeit erwartet werden, wobei an gewissen Punkten Verstärkungen oder Abschwächungen der Geschwindigkeit nicht ausgeschlossen sind, wenn Modifikationen im Bau des Gels stattfinden.

Ich untersuchte den Gang der Verdampfungsgeschwindigkeit des Gels erstens über konzentrierter Schwefelsäure, zweitens

täglich über verdünnter Schwefelsäure, deren Dampfspannung 12.2, 11.2, 10.6, 10.0, 8.1 mm betrug; auch in der Zimmerluft, deren Dampfspannung ungefähr 9 mm war. Die absolute Geschwindigkeit ist natürlich bei konstanter Temperatur abhängig von der Größe des Luftraumes im Exsikkator, von der Oberfläche der Wasser aufnehmenden Flüssigkeit und von dem Grad der Verteilung der Substanz.

Da diese Umstände bei einem und demselben Versuch konstant sind, bleibt nur die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Dampfspannungsdifferenz zwischen der Substanz und der Schwefelsäure (oder der Luft) als Veränderliche übrig und diese kann in relativen Zahlen ausgedrückt werden.

Die Menge Wasser, die im Anfange des Versuches aus den wenigstens 30 Mol. H_2O enthaltenden Gelen verdampfte und ziemlich konstant war, machte ich zur Einheit der Geschwindigkeit und drückte die weitere Abnahme in dieser Einheit aus.

Die Zahlen sind zusammengestellt in Tabelle II, auch dienen dazu Tabelle III und IV. Sie sind bloß geeignet, um den Gang für jeden Druck[1]) in großen Zügen zu illustrieren.

Auch aus diesen Versuchen erhellt deutlich, daß das Wasser, von dem über $\frac{1}{2}$ 25 Mol. im Gel vorhanden sind, zuerst mit fast konstanter Geschwindigkeit verdampft. Diese war der Verdampfungsgeschwindigkeit des freien Wassers unter denselben Umständen ungefähr gleich, wie z. B. aus den folgenden Tabellen erhellt.

Konstanter Druck 10^6 mm.

Gewicht beim Anfang	Im Mittel* Verlust pro Tag	Zahl der Tage	Gehalt Mol. H_2O(**)
3.8 g Hydrogel A_1 Klumpen (Nr. 1)	248 mg	5	von 51^2 abnehmend bis 26^5
3 g Wasser	240 mg	5	
2.2 g Hydrogel A_1 Klumpen (Nr. 10)	$\pm$ 215 mg	3	von 35 abnehmend bis 25

(*) Die Schwankungen pro Tag betrugen nur einige Milligramm über oder unter dem Mittel.

(**) Diese Spalte gibt an, wieviel der Wassergehalt bei dieser Verdampfung abnahm; also z. B. von 51^2H_2O bis zu 26^5H_2O.

[1]) Der Ausdruck „Spannungsdifferenz von 12,6 abnehmend bis 0,00 mm" in Tabelle II bedeutet, daß im Anfange das Gel eine Dampfspannung besaß, die derjenigen des Wassers gleich war, indem die Dampfspannung des Wassers (bei 15°) 12,67 mm beträgt und die der Schwefelsäure 0,0 mm. So z. B. ist im Anfang die Differenz 12,67 mm, welche bis Null sinkt, wenn das Gel bis auf $0.2H_2O$ entwässert ist.

Konstanter Druck 11⁶ mm.

Gewicht beim Anfang	Im Mittel Verlust pro Tag	Zahl der Tage	Gehalt Mol. H_2O
2,5 g Hydrogel A_1 (Nr. 9)	± 76 mg	6	von 36 abnehmend bis 28
Konstanter Druck ± 9 mm (Zimmerluft).			
10,7 g Hydrogel A_1 Klumpen (Nr. 42)	1416 mg (*)	4	von 43 abnehmend bis 18

(*) Die Schwankungen pro Tag betrugen nur einige Milligramm über oder unter dem Mittel.

Dieses bei konstanter Temperatur und Druck mit konstanter Geschwindigkeit verdampfende Wasser darf ohne Zweifel für in dem Maschenwerk des Gewebes eingeschlossenes Wasser gehalten werden, dessen Bindung verschwindend schwach ist. Daß bei der weiteren Entwässerung allmählich die Geschwindigkeit abnimmt, beweist wohl, daß eine zunehmend stärkere Bindung schon stattfindet für das außermizellare Wasser. Unter einem Gehalt von 30—25 Mol. H_2O wird die Verzögerung schon sehr deutlich bei kleineren Druckdifferenzen. Die Abnahme der Geschwindigkeit setzt sich kontinuierlich fort, bis das Gleichgewicht mit der Dampfphase eingetreten ist.

Es läßt sich aus den Zahlen der Tabelle ableiten, daß die Geschwindigkeit, wenn sie bei einem Gehalt von ± 25 H_2O = 1 gesetzt wird, bei dem Gehalt von etwa ± 8 H_2O auf ± ½ gesunken ist. Unter einem Druck von 8 mm war die Geschwindigkeit bei dem Gehalt von ± 3 H_2O auf ± ¼ gesunken.

Derselbe Gang in der Geschwindigkeitsabnahme ist bei den hunderten Gleichgewichtsbestimmungen bei der Konstruktion der vielen Kurven (p. c) beobachtet.

Selbstverständlich sind diese Verhältnisse ziemlich rohe Durchschnittszahlen. Wenn jedoch eine Modifikation, wie am Umschlagspunkte, stattfindet, so nimmt die Geschwindigkeit der Wasserabnahme wieder zu, was eine stärkere Abschwächung des Bindungsvermögens anzeigt.

Außerdem sind auf den Kurventeilen $A\alpha\beta$ und $Z\beta$ Geschwindigkeitsänderungen beobachtet, die besser an den betreffenden Stellen zu erörtern sind.

Wichtig ist noch die Frage, ob die Geschwindigkeit der Abnahme und der Aufnahme des Wassers stark differiert, je nachdem

das Gel einen einzelnen Klumpen bildet, oder kleine Körner oder ein Pulver (das letzte gilt natürlich nur für Gehalte unter $7\,H_2O$).

Der Unterschied ist gering, sowohl bei der Entwässerung als bei der Wiederwässerung (siehe Anhang II).

Aus dem Obigen läßt sich also schließen, daß die Substanz in einem Zustande ist, der noch nicht weit von dem flüssigen abliegt.

Die Wasserteile haben im Gel eine so große Beweglichkeit, daß der Einfluß der größeren Oberfläche bei Pulver oder bei Körnern im Verhältnis zu einem ganzen Stück als sehr untergeordnet bezeichnet werden darf. Doch erlauben die Geschwindigkeitsbestimmungen nicht Grenzen zwischen eingeschlossenem und mizellargebundenem Wasser anzunehmen. Das Band nimmt graduell zu bei ↓ und ab bei ↑.

IV. Die Kurven (p. c.)

bei 15° von A↓, Z↑ und Z↓.

Der Lauf dieser Kurven (p. c)[1]) ist verschieden nach der Bereitungsart, nach dem Entwässerungsgang, nach den durch die Zeit bewirkten Modifikationen — und daher auch nach dem Umschlagspunkte.

Zur Orientierung und um die verschiedenen Einflüsse am besten ins Licht treten zu lassen, betrachte ich erst die Kurven, welche zu dem frisch bereiteten Gel A_1 gehören. Es wurde vom Kolatorium genommen mit einem Gehalt von $\pm 100\,H_2O$ und sogleich entweder unberührt oder ausgepreßt zwischen porösen Porzellanplatten allmählich entwässert. Beim langsamsten Gang der Entwässerung wurde diese angefangen bei $H_2SO_4 . 90\,H_2O$ ($\pm$ 12,5 mm) oder über $H_2SO_4 . 74\,H_2O$ ($+$ 12.2 mm), und dann auffolgend über stärkeren Säuren von der Dampfspannung 10^6, 10, 9^4, 9^1, 8^7, 8^1, 7^3, 6^9, 6^{66}, 6.4^5, 6.2, 5.8, 5^6, 5^2, 4^9, 4^6, 4^{26}, 3^{45}, 2^9, 1.8^5, 0.8 mm, schließlich über konz. Schwefelsäure. Bei einem schnelleren Gang wurde die Entwässerung des Gels angefangen über einer stärkeren Schwefelsäure, z. B. von 10^6 oder 10 mm usw. Dampfspannung. Je geringer die Dampfspannung der Schwefelsäure beim Anfange, um so schneller die Entwässerung. Tabelle V macht den Gang der Bestimmungen deutlich. Wenn alle Fehler in der Bestimmung des Dampfdruckes und des Was-

[1]) Verhältnisse zwischen p (Dampfdruck) und c (Konzentration des Gels = Wassergehalt).

serverlustes in Betracht gezogen werden,[1]) dann darf die Genauigkeit der Bestimmung des Wassergehaltes im Gel nicht höher angeschlagen werden, als:

$\pm$ 0,02	H_2O	bei	einem	Wassergehalt	von	0,2—1,5	H_2O
+ 0,05	„	„	„	„	„	5—3	„
+ 0,1—0,2	„	„	„	„	„	3—6	„

Die Zeit, die $A\downarrow$ in Anspruch nahm, betrug 4—2 Monate, je nachdem mit einem Druck zwischen $= 12^4$ und 10^6 mm angefangen wurde. Fig. 6 gibt die Kurve für die frischen Gele A_1 (Nr. 7, 8, 9, 19, 21), deren Umschlag zwischen 6.0 und 4.9 mm stattgefunden hat.

1. Entwässerung.

Die Kurve $A\downarrow$. Die Kurve $A_1\downarrow$ (Fig. 1) zeigt zwei gleichmäßig verlaufende Stücke, die ich β und α nenne, und einen mit geringer Neigung verlaufenden Teil dazwischen, den ich $\alpha\beta$ nenne. Der Punkt O ist der schon erwähnte Umschlagspunkt. Sie besteht also aus wenigstens zwei Kurven.

Die Kurve $A_1\downarrow\beta$. Die Punkte geben die Zusammensetzung des Gels an, wenn das Gleichgewicht annähernd erreicht war, d. h. wenn der Wasserverlust nach einigen Tagen so gering geworden ist, daß er in einer Woche unter 0,1 H_2O gesunken ist, und dann allmählich so gering wird, daß er nach Monaten im ganzen nur noch 0,3—0,5 beträgt (siehe oben S. 203).[2])

Die angenäherten Gleichgewichtszahlen auf der Kurve $A\beta\downarrow$ sind also unter sich vergleichbar. Überdies hat es sich herausgestellt, daß dieser Gang der Entwässerung auf $A\beta\downarrow$ erwünscht war, um dem weiteren Verlauf des Entwässerungsprozesses nachzuspüren. Was geschieht, wenn die Aussetzung des Gels bei einem konstanten Druck (auf der Kurve $A\beta\downarrow$) während einer langen Zeit fortgesetzt wird, soll im Abschnitt VI. 4 behandelt werden.

Bei einem Druck von ungefähr 12,5 mm ($H_2SO_4 . 90\,H_2O$) gelang es nicht Zahlen zu bekommen, die mit denen bei 12,2 mm viel dif-

[1]) Die Mengen wurden so groß genommen, daß ein Milligramm einem Verlust von $= 0{,}01\,H_2O$ entsprach. Ein Fehler von $\pm$ 1—2 Milligramm in der SiO_2-Bestimmung beeinflußte den gefundenen Wassergehalt um + 0,02 bis 0.04 H_2O, wenn dieser einen Betrag von 3 Mol. hatte.

[2]) Die also erhaltene Zusammensetzung ist bei dieser Bedingung (d. h. wenn die Entwässerung so weit fortgeschritten ist) in verschiedenen Versuchen noch immer schwankend bis zu einem Betrage von + 0,2 bis + 0,1 H_2O, dann bei niederen Drucken allmählich geringer.

ferierten. Die Verdampfung fand zu langsam[1]) statt. Obgleich die Verdampfungsgeschwindigkeit (s. S. 210) zwischen dem Gehalt von $\dot{+}25$ und $\dot{+}8\,H_2O$ auf die Hälfte sinkt und also das Imbibitionswasser schon etwas stärker gebunden wird und die Dampfspannung also abnehmen muß, ist diese Verminderung doch noch sehr gering. Bei einem Druck von 12^2 und 11^6 mm wurden schon bessere Zahlen erhalten, obgleich eine lange Versuchsdauer nötig war, um angenähertes Gleichgewicht zu erhalten. Deshalb ist die höchste Dampfspannung, wofür ich die Entwässerungszahlen von $A^1\beta\downarrow$ mitteile, die von 12^2 mm, und und die betr. Kurven fangen bei diesem Druck an.

Wenn nun die Entwässerung bei derselben Dampfspannung angefangen und bei stetig abnehmenden Drucken fortgesetzt wird, dann hat sich herausgestellt, daß die erhaltenen Werte in einer großen Zahl von Bestimmungen (Tabelle V):

Von A_1 entweder frisch oder einige Monate, 1 Jahr, 2 Jahr und $3^1/_2$ Jahr alt;
von A_3 frisch und 9 Monate alt;
von A_5 und A_7 frisch und 1 Jahr alt

nur wenig voneinander unterschieden sind, so daß daraus eine einzelne Kurve konstruiert werden kann. Wie weit jedoch die Kurve $A\downarrow\beta$ sich in allen diesen Fällen fortsetzt, hängt eben davon ab, bei welchem Druck und Gehalt der Umschlag stattfindet (Punkt O).

Je nachdem der Entwässerungsgang ein schnellerer gewesen ist, sind die erhaltenen Wasserwerte kleiner (bei gleichem Druck), so daß die Kurve $A\downarrow\beta$ um so mehr in der Figur nach links zurückweicht (Fig. 3). Jedoch wird dieses Verhalten erst unten (VI 4) näher betrachtet. Ich beschränke mich jetzt auf eine langsame Entwässerung — von 12^5—11^6 mm anfangend — wenn der Druck von Millimeter zu Millimeter fällt und das Gleichgewicht in der auf S. 203 angegebenen Grenze annähernd erreicht ist. Man betrachte also den Kurventeil $A\beta\downarrow$ in Fig. 1 und die zweite und dritte Spalte auf Tabelle V, in welcher die Wassergehalte bei abnehmenden Drucken (von 12^2—11^6 mm an) bis zu einem Umschlag bei 4.9 mm zusammengestellt sind. Die Kurve hat einen stetigen Verlauf. Zuerst ist die Krümmung sehr gering. Zwischen dem Druck von etwa 10.6 mm und

---

[1]) Gepreßte Körner mit $19\,H_2O$ (initial) brauchten 71 Tage, bevor der wöchentliche Verlust unter 0,1 gesunken war und verloren dann bei 12^2 mm in einigen Tagen nicht viel mehr (0,1—0,2 H_2O). Ein Klumpen gab denselben Erfolg. Ein Gel A_5 (1 Jahr alt) ergab $6{,}7\,H_2O$. Das Gel A_7 ergab $7{,}1\,H_2O$.

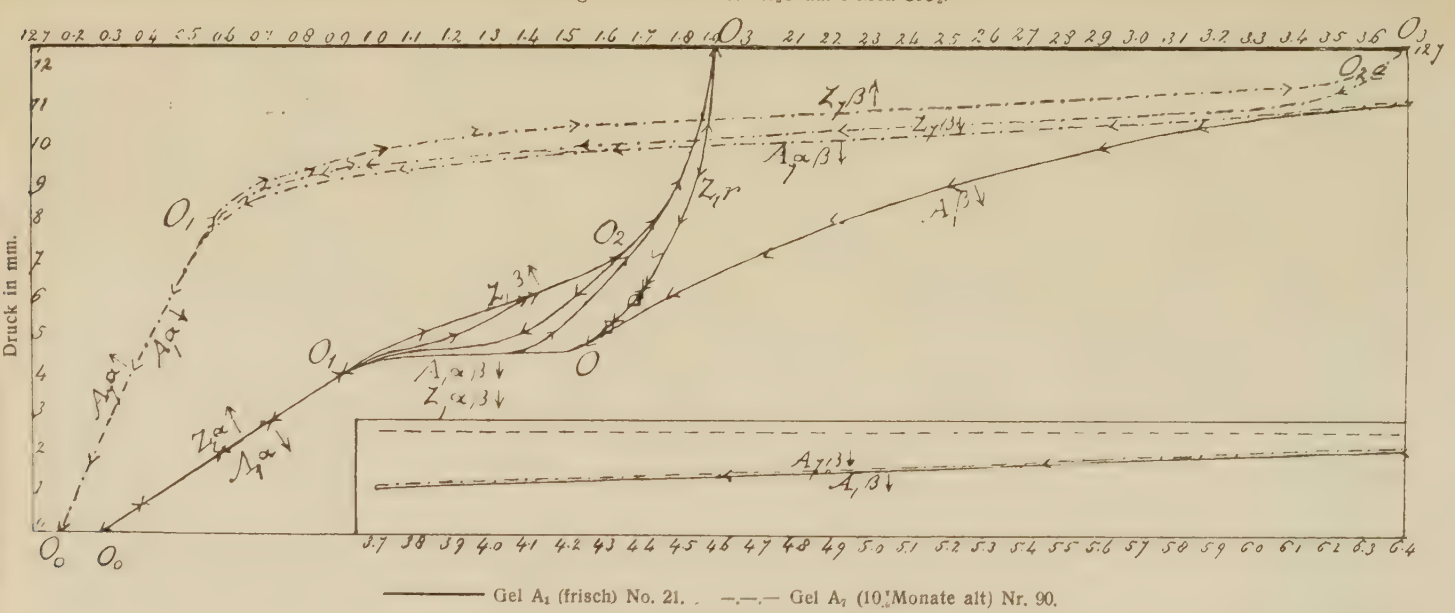


Fig. 1.

Diese Abbildung enthält die Entwässerungskurve A_1 und Wiederwässerungskurve Z des ganz frischen Gels Nr. 20, ferner die Entwässerungs- und Wiederwässerungskurve des sehr stark modifizierten ca. 10 Monate alten Gels Nr. 90.

Die Entwässerungsversuche mit vier weiteren frischen Gelen (Nr. 9, Nr. 19, Nr. 7 und Nr. 27) A_1, in ganz frischem Zustande entwässert, ergaben ähnliche Kurven mit nur sehr kleinen Differenzen. Speziell differieren bei diesen Kurven die Lagen der Umschlagepunkte bei O und die Punkte O_1 (bei denen die Gele wieder hell werden) nur sehr wenig. Der Punkt O variiert innerhalb der Druckgrenzen 5.9 und 4.85 mm, und zwischen 1.65 und 1.55 Molekülen Wassergehalt. Der Punkt O_1 variiert zwischen den Grenzen 4.5 und 4 mm Druck und zwischen 0.92 und 0.72 Molekülen Wassergehalt. Die Länge von OO_1 variiert nur um 0.5 mm und die Höhe nur um 0.2 Molekül H_2O; beides sind für frisch hergestellte Gele nur unbedeutende Differenzen, die man den Versuchsfehlern zuschreiben darf.

In dieser Abb. sind auch einige Zwischenkurven wiedergegeben worden.

dem Punkte O nimmt sie zu. Würde die Kurve bei O verlängert, dann würde sie etwa bei 1,3—1 H_2O den Druck Null erreichen.

Wiederwässerung des Gels von $A\beta\downarrow$ aus. Von jedem Punkte dieses Kurventeiles ausgehend, wird nur eine geringe Menge Wasser bei höheren Spannungen (bis zu 12,67 mm) wieder aufgenommen; nicht mehr wie 0,2—0,3 H_2O. Die Aufnahme erfolgt sehr schnell, ebenso die Wiederabgabe bei fallendem Drucke. Beim Druck des Ausgangspunktes kommt man wieder auf denselben Punkt zurück. Die Wirkung ist also umkehrbar.

Es folgt daraus, daß die Entwässerung auf $A_1\beta$ nicht umkehrbar ist; das Gel kann das verlorene Wasser nicht wieder aufnehmen. Es muß in jedem Punkte der Kurve eine bleibende Modifikation erfahren haben.

Die kleine Menge Wasser, die es noch aufzunehmen vermag, ist sehr schwach gebunden.

Es geht also durch den Wasserverlust, bei jeder Erniedrigung des Druckes, das Imbibitionsvermögen für eben diese Menge Wasser fast ganz verloren. Das flüssig-feste Gel trennt sich von diesem Wasser und wird dementsprechend fester.

Der Umschlag und die Kurve $A_1\alpha\beta\downarrow$.

Bei A_1 (frisch) fand der Umschlag in verschiedenen Versuchen an verschiedenen Punkten zwischen 6^5 und 4^9 mm statt, bei einem Gehalt zwischen 1,8 und 1,4 H_2O. Bei den durch Bereitungsweise, Alter usw. modifizierten Gelen können diese Zahlen steigen bis zu 9 mm und 2,3 H_2O. Die Ursachen aller dieser Differenzen sollen später betrachtet werden. Fig. 1 zeigt den Umschlag zwischen dem

Gehalt 1,6—1,5 H_2O, Druck 5^5—5 mm.

Nach dem Umschlagspunkt nimmt der Kurventeil $\alpha\beta$ eine Richtung an, die sich der horizontalen nähert, wie die folgende Berechnung anschaulich machen:

Kurventeil	In dem der Gehalt (H_2O) abnimmt	Fällt der Druck	Auf 0,1 Mol. H_2O berechnet
$A\beta\downarrow$	von 2,5—1,6=0,9 H_2O	3,5 mm	0,39 mm
$A\alpha\beta\downarrow$	von 1,6—1,0=0,6 H_2O	$\pm$0,5 mm	0,08 mm

[1]) Sie gehören zu fünf verschiedenen Bestimmungsserien. Der Kürze wegen habe ich sie alle in der Isotherme auf Fig. 1 zusammengefaßt.

Die Trübung der Gele verschwindet allmählich auf der Kurve $A\alpha\beta\downarrow$; am Ende ist das Gel wieder hell, wie die folgenden Beispiele erläutern. Wenn der Umschlag in einem Teile des Gels anfing, ist das angedeutet durch die Wörter: fängt an. In der vierten Spalte ist die Zeit angegeben, innerhalb welcher Gleichgewicht erhalten wurde.

A_1 (frisch).

Anfangsdruck bei der Entwässerung		Nr. 12 9,9 mm		Nr. 13 8,1 mm		
Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A\beta\downarrow$	5,6	1,58	hell	1,6	hell	2
	5,2	1,57	„	1,54	„	2–3
	4,9	1,55	„	1,48	fängt an	2—3
$A\alpha\beta\downarrow$	4,6	1,32	weiß	1,2	weiß — wird heller	4—5
	4,26	1,0	hell	1,05	hell	2—3

Nr. 7. A_1 (frisch).

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A\beta\downarrow$	6,4	1,84	fängt an	4
	6,2	1,79	trübe	3
	5,9	1,59	opakweiß	4
$A\alpha\beta\downarrow$	5,6	1,07	porzellanweiß — wird hell	4
	5,2	0,94	hell	

Nr. 8. A_1 (frisch).

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A\beta\downarrow$	6,9	1,97	hell	3
	6,66	1,93	„	2
	6,45	1,85	„	2
	6,2	1,78	fängt an	2
	5,9	1,70	opakweiß	2
$A\alpha\beta\downarrow$	5,6	1,08	porzellanweiß — wird hell	5
	5,2	0,92	hell	3

Nr. 39 und 40. A_1 (7 Monate alt).

Anfangsdruck der Entwässerung 9,1 mm.

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A\beta\downarrow$	6,2	1,65	hell	2
	5,6	1,6	„	2
	5,2	1,5	fängt an	2
$A\alpha\beta\downarrow$	4,9	1,4	trübe	4—5
	4,6	1,1	hell	6

Nr. 49. A_1 ($14^1/_2$ Monate alt).

$A\beta\downarrow$	8,1	2,2	hell	2
	7,7	2,09	fängt an	2
	7,4	1,95	wird allm. weiß	4
	7,2	1,85	opakweiß	5
$A\alpha\beta\downarrow$	6,9	1,34	wird porzellan-weiß, blau	10
	6,6[6]	1,06	wird hell	3

Der allgemeine Gang des Umschlags wurde schon beschrieben auf S. 207. Wie die obigen Beispiele zeigen, ist die Erscheinung nicht plötzlich. Als der Druck, wobei derselbe stattfand, schon erreicht war, blieb er bisweilen 1 oder 2 Tage aus und vollzog sich dann langsam, wie es besonders beobachtet wurde bei einem $2^1/_2$ Jahre alten Gel Nr. 52 (Umschlag bei 8,7 mm), und dem 3 Monate alten Gel Nr. 37 (Umschlag bei 5,9 mm). Oft konnte der Druck dann noch um 0,1 bis 0,2 mm herabgesetzt werden, ohne daß ein stärkerer Wasserverlust stattfand.

Der Umschlag hat also einen Charakter, der den Koagulationen der Kolloide zukommt, und entspricht einer neuen Koagulation. Das Ausbleiben hat J. Duclaux „Le temps mort de la coagulation" genannt.[1])

Die Länge von $A\alpha\beta\downarrow$ ist um so größer, je nachdem der Umschlag früher eintritt.

Um nach dem Umschlag die Entwässerung so weit zu führen, daß das Gel wieder hell wird, was bei ungefähr einem Gehalt von 1,1—1,0 stattfindet, braucht der Druck nur um 0,3—0,6 mm herabgesetzt zu

[1]) Duclaux (Annales de l'Institut Pasteur **6**, 659) „la lenteur de son évolution, qui débute par un temps mort, et dure d'autant plus, que l'influence mise en jeu est plus faible."

werden. Tut man das auf einmal, dann sind dazu nur einige Tage Aussetzung bei diesem Druck nötig; um so weniger, je nachdem der Umschlag später eingetreten und also $\alpha\beta$ kürzer wird.[1]) Das erhellt aus den obigen Tabellen für das Gel A_1 Nr. 7 und 8 und noch aus den folgenden:

Nr. 14. A_1 (frisch).

Druck mm	Gehalt H_2O	Färbung	Tage
6,2	1,59	hell	2
5,2	1,45	„	2
4[2]	1,2	„	2

In diesem Fall war $A\alpha\beta\downarrow$ sehr kurz.

Nr. 10. A_1 (frisch).

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A_1\beta\downarrow$	6,2	1,8	hell	2
	5,2	1,6	fängt an	2
$A_1\alpha\beta\downarrow$	4,6	1,0	wird weiß und dann wieder hell	3

Nr. 38. A_1 (8 Monate alt).

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A_1\beta\downarrow$	6,7	1,86	fängt an	2
$A_1\alpha\beta\downarrow$	6,2	1,02	wird weiß und dann wieder hell	5

Nr. 52. A_1 (2 Jahre alt).

Kurve	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Färbung	Tage
$A_1\beta\downarrow$	9,1	2,6	hell	
	8,7	2 3	fängt an	7
$A_1\alpha\beta\downarrow$	8,1	1,15	wird weiß und dann wieder heller	12

[1]) Wenn der Umschlag sehr spät eintrat, z. B. bei einem Gehalt und Druck noch unter 1,45 H_2O und 4,9 mm, und wenn der Druck auf einmal 1 mm herabgesetzt wurde, ist es vorgekommen, daß der Umschlag und das Wiederhellwerden so schnell stattfanden, daß die Trübung nicht beobachtet wurde.

Dasselbe ist beobachtet bei

Nr. 11. A_1 (frisch).
Nr. 36 und 37. A_1 (8 Monate alt).
Nr. 51. A_1 (2 Jahre alt).

Wichtig ist die Frage, ob der Teil $\alpha\beta$ eigentlich nicht einen horizontalen Lauf hat, weil sich daran eine unten zu erörternde theorethische Betrachtung anknüpfen läßt. Bei dieser Voraussetzung müßten auf dem Teil $\alpha\beta$ keine Punkte konstanter Zusammensetzung zu erreichen sein, so daß die Zusammensetzung z. B. von $\pm 1\,H_2O$ auch beim Drucke des Umschlags (der z. B. zwischen 1,6 und $2\,H_2O$ stattgefunden) zu erreichen wäre, wenn die Aussetzung an der Dampfphase nur lange genug fortgesetzt würde.

Am ausführlichsten wurde dieses untersucht bei A_1 2—$2^1/_2$ Jahr alt (Nr. 52 und 54), wo $A\alpha\beta$ sich bis zum Hellwerden des Gels über mehr als 1 Mol. H_2O ausdehnt und bei dem Gel A_1 Nr. 71 (Tabelle VI a und b, Tabelle XIII). Aus diesen und den vorigen Beobachtungen läßt sich das folgende ableiten:

Erstens ergibt sich, daß, wenn der Umschlag schon früh anfängt — bei dem verhältnismäßig hohen Druck von 9,1 oder 8,7 mm und dem Gehalt von $2{,}3\,H_2O$ — der Umschlag sich sehr langsam vollzieht. Er war bei Nr. 52 (Tabelle VI a) in 7 Tagen unter 8,7 mm noch nicht vollständig; das ganze Stück des Gels wurde erst nach weiteren 4 Tagen unter 8,4 mm ganz weiß. Die Trübung schreitet dabei von dem Umkreis bis zum Mittelpunkt regelmäßig fort, wie es wiederholt am selben Stück beobachtet ist (Tabelle VI für $A_1\downarrow$, $A^2\downarrow$ und $Z\downarrow$).

Ob schnell oder sehr langsam entwässert wird (Nr. 52) — zwischen dem Umschlag bei $2{,}3\,H_2O$ und 8,1 mm und dem Wiederhellwerden bei $8{,}15\,H_2O$ und 8,1 mm — wird stets derselbe Gehalt bei 8,1 mm erreicht, nämlich $1{,}15\,H_2O$. Auf der Kurve $A\alpha\beta$ lassen sich nur annähernd Gleichgewichtspunkte erreichen, d. h. wenn man die Behandlung mit einem konstanten Druck bis zum Ende der regelmäßigen Abnahme des Wasserverlustes fortsetzt. Wird sie länger fortgesetzt bei einem gewissen Druck — z. B. 8,7, 8,4 mm (Nr. 52), 7,4 mm (Nr. 71) — dann ergibt es sich (Tabelle VI a, VI b und Tabelle XIII bei diesen Drucken), daß die Abnahme unregelmäßig sich vollzieht; sie erfährt kleine Beschleunigungen, steht mitunter ein, zwei Tage oder noch länger still. Die Modifikation, die das Gel erfährt, findet also um so langsamer und unregelmäßiger statt, je geringer

die Druckerniedrigung unter dem Umschlagsdruck ist. Bei dem Druck des Umschlagspunktes selbst würde sie am längsten dauern und die Zusammensetzung, wobei sie wieder hell wird, erst nach (so zu sagen) unendlicher Zeit erreichen. Es sind auf $A\alpha\beta\downarrow$ wohl feste Punkte zu erhalten; man ist aber nicht gewiß darüber, ob sie ganz konstant sind[1]), weil die Modifikation des Gels sehr langsam und oft unregelmäßig fortschreitet.

Aus den gesamten Beobachtungen ergibt sich, daß die Kurve $A\beta\downarrow$ beim Umschlag einen Knick erhält und die Kurve $A\alpha\beta\downarrow$ als eine neue Kurve angesehen werden darf. Dem Charakter der Kolloide entsprechend vollzieht sich der Umschlag um so langsamer, bei einem je höheren Druck er stattfindet. Wird der Druck dann einige Zehntel Millimeter erniedrigt, so vollzieht er sich schnell. Der Umschlag kann als eine neue Koagulation im Gel betrachtet werden, also als eine neue Trennung zwischen dem Gel und dem Wasser, worauf ich später zurückkomme. Die Modifikation, die das Gel in diesem Zustande bei der weiteren Entwässerung auf $A\alpha\beta\downarrow$ erfährt, bis es wieder homogen geworden ist, ist besonderer Art, wie sich unten ergeben wird.

Wiederwässerung von den Punkten der Kurve $A\alpha\beta\downarrow$ aus. Diese Kurve kann nicht zurück durchlaufen werden, die Wirkung ist also nicht umkehrbar. Von jedem Punkte von $\alpha\beta$ wird bei der Behandlung des Gels mit zunehmend höheren Dampfspannungen eine Kurve durchlaufen, deren Richtung schräg nach oben gekehrt ist (s. Fig. 1 und folgende solche Linien), und worauf ich bei Z zurückkomme. Das beweist, daß auf $\alpha\beta$ von Punkt zu Punkt eine Änderung des Gels stattgefunden hat, die, wie wir unten sehen werden, bei der Wiederwässerung noch nachwirkt.

Übergang von $A\downarrow\alpha\beta$ in $A\downarrow\alpha$. Bei einer Zusammensetzung von $\frac{1}{2}$ H_2O bekommt $\alpha\beta$ wieder eine stärkere Krümmung. Dann ist auch die Trübung wieder verschwunden oder im Verschwinden.

Die Kurve geht stetig in den Teil $A\alpha$ über; da der Kurventeil

[1]) Man betrachte dazu Nr. 52 auf Tabelle VIa. Unter dem Druck von 8,1 mm war nach 54 Tagen (während welcher kleine Beschleunigungen des Wasserverlustes auftraten) das Gewicht 8 Tage konstant (1,55 H_2O).

Nr. 54 bei 8,1 mm (Tab. VIb) war nach 22 Tagen 4 Tage konstant (Gehalt 1,48 H_2O).

Nr. 71 bei 7,4 mm (Tab. XIII) war nach 16 Tagen einen Tag konstant (1,5 H_2O) und nahm noch in 8 Tagen unregelmäßig ab (1,38 H_2O). Dann blieb er wieder 7 Tage konstant.

$A\alpha$ wohl umkehrbar ist, so könnte man das Ende von $\alpha\beta$ da annehmen, wo die Umkehrbarkeit von α anfängt. Doch auch diese Grenze ist nicht scharf. Die Umkehrbarkeit, die Richtungsänderung und das wieder Homogenwerden des Gels, welche Vorgänge alle graduell sind, bestimmen also den Übergang von $\alpha\beta$ in α.

Je nachdem der Umschlag früher oder später anfängt, ist die Länge von $\alpha\beta$ verschieden (die Länge ausgedrückt in Mol. H_2O), wie aus der folgenden Tabelle erhellt, welche aus vielen Bestimmungen abgeleitet ist.

Umschlag findet statt bei		Länge bis zur Richtungsänderung	Länge bis zum Anfang der Umkehrbarkeit
Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Mol. H_2O	
4,6—4,9	1,5	0,4	0,6
5,2	1 55	0,55	0,7
6,2	± 1,75	0,6	0,8
8,7	2,0	0,8	1,2
9,1	2,2	1,1	1,5

Kurventeil $A_1\alpha\downarrow$. Die Kurve läuft schräg nach links und hat nur eine geringe Krümmung. Für — 4,5 mm Druckerniedrigung (also von 4,5—0,0 mm) beträgt der Verlust — 1 H_2O. Gleichgewicht wird bei allen untersuchten Gels verhältnismäßig rasch erhalten, in 2—1 Tagen: die Wirkung ist umkehrbar, wie schon oben erwähnt. Das alles beweist, daß auf α keine bleibenden Modifikationen wie auf β stattfinden; das Bindungsvermögen bleibt konstant. Beim Druck Null ist der Wassergehalt nicht höher als 0,3—0,15 H_2O.[1])

Die Werte von α sind, wie schon gesagt, vom Umschlagspunkt abhängig. Je tiefer O liegt, um so höher die Werte (Wassergehalt) von α und desto mehr liegt die Kurve also nach rechts, um sich einer geraden Linie zu nähern, welche vom Punkte O_2 nach O_3 gezogen werden kann. Umgekehrt: wenn sich O bei höherem Druck einstellt, fängt α bei höherem Druck an, liegt mehr links und ist länger. Ein Blick auf Fig. 2 macht alle Beschreibung überflüssig. Sie enthält acht verschiedene $A\alpha\downarrow$-Kurven[2]) (mit den Übergängen von $A\alpha\beta\downarrow$ in $A\alpha\downarrow$)

[1]) Da der umkehrbare Teil von $A\alpha\downarrow$ eine geringe Krümmung hat, so könnte man sagen, falls der Gehalt bei 0 mm Druck auch 0 wäre, daß $k = \frac{\text{konz. Gel}}{\text{konz. Dampfphase}}$ annähernd konstant sei.

[2]) Die zwei punktierten Kurven ↑ (mit dem kleinsten Wassergehalt) gehören zu den geglühten Gels (siehe VI 6).

mit abnehmender Größe des Wassergehaltes bei derselben Dampfspannung. Diese Kurven sind aus vielen Bestimmungen derselben bei verschiedenen Gels ausgewählt. Ich nenne sie der Kürze halber die Kurven $A\alpha\downarrow$ der 1. bis 8. Größe. Selbstverständlich hat die

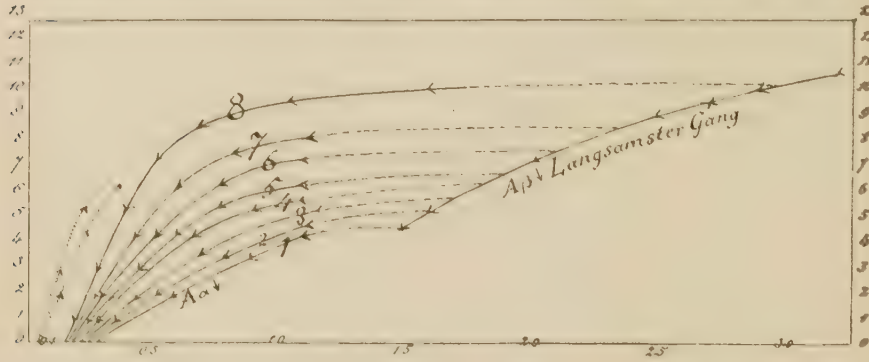


Fig. 2.

1. Größe den höchsten Wassergehalt. Mit denselben werden die $A\alpha\downarrow$-Kurven, welche im folgenden erwähnt werden, jedesmal verglichen. Die größte beobachtete Differenz erhellt aus nachstehender Tabelle.

Druck mm	Höchste Werte von A_1 H_2O	Niedrigste Werte von A_7 H_2O	Differenz H_2O
8^6		0,66	
8^1		0,58	
7^2		$0,51^5$	
6^2		$0,45^7$	
5^2		0,41	
4^{26}	0,1	$0,37^5$	0,72
3^{45}	0,9	0,35	0,55
2,9	0,8	0,33	0,47
$1,8^5$	0,6	0,3	0,3
$0,8^1$	0,4	0,25	0,15
Starke Schwefelsäure	0,25	0,19	0,06
Der Umschlag fand statt bei	4,9 mm 1,5 H_2O	±11 mm zwischen 3^5 und 3 H_2O	±6 mm 1,5—2 H_2O
Länge von $\alpha\beta$. Vom Punkte O bis zum Punkte, wo die Richtung der Kurve sich stark ändert	−0,4 H_2O	±3 H_2O	+2,6 H_2O
Vom Punkte O zum Punkte O_1	±0,7 H_2O		±2,3 H_2O

Kurve $A\alpha$ (Höchste Werte): 0,8 / 0,6 / 0,4 / 0,25

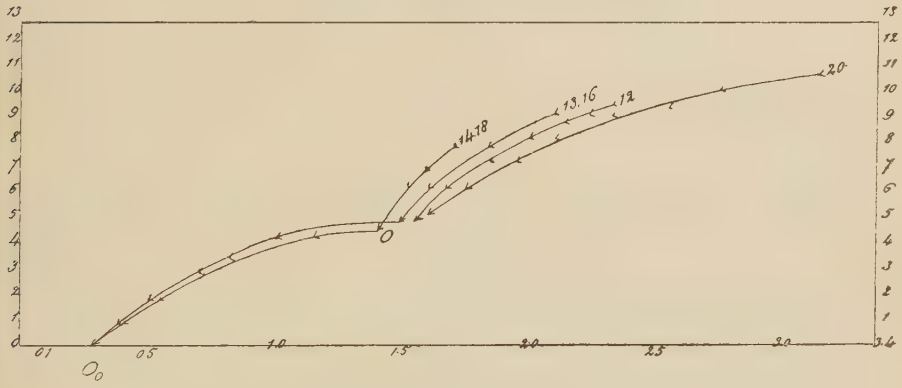
Kurve $A\alpha$ (Niedrigste Werte): 0,66 / 0,58 / 0,51⁵ / 0,45⁷ / 0,41 / 0,37⁵ / 0,35 / 0,33 / 0,3 / 0,25 / 0,19

Daraus folgt, daß die im Umschlagspunkt und auf αβ sich bildenden Modifikationen das Bindungsvermögen des Gels herabgesetzt haben, und zwar um so mehr, je nachdem der Umschlagspunkt sich bei höherem Druck einstellt und dadurch der Kurventeil αβ länger wird.

2. Wiederwässerung.

Die Kurven Z.

Kurventeil Zα↑ (Fig. 1, 4, 5, 11). Nachdem das Gel bis $\pm 0{,}2 H_2O$ über Schwefelsäure entwässert ist, wird Zα↑ auf dieselbe Weise durchlaufen, wie das bei ↓ stattgefunden hat. Die Aufnahme von Wasser bis zum Gleichgewicht geschieht ungefähr in derselben Zeit — also verhältnismäßig schnell. Das ganze trocken gewordene Gel wird wieder bis in die feinsten Teile für jeden Druck mit Wasser



Gel A_1 (frisch) Nr. 20. 12. 13. 16. 14. 18.
Fig. 3.

gesättigt. Bei A_1, erste Bereitung Nr. 42, und vielen anderen Gelen wurde knostatiert, daß es aus gesättigtem Wasserdampf ebensoviel absorbiert als es aus flüssigem Wasser einsaugt.

Zα↑ fällt mit Aα↓ zusammen bis zum Punkte O_1, dessen Gehalt und Druck variieren zwischen

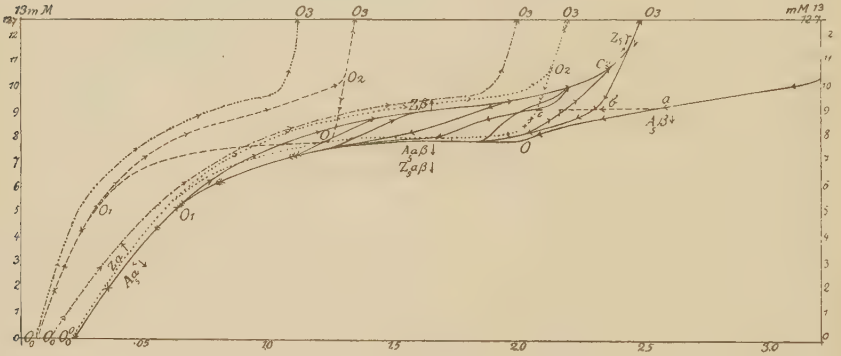
$0{,}9—0{,}6 H_2O$ und 4—8 mm,

je nachdem α mehr nach rechts oder links gelegen ist, wie ein Blick auf Fig. 1 und besonders die Tabelle VII 4. und 5. Spalte es deutlich machen. Diese zusammenfallende Strecke ist eben diejenige, die einen annähernd geraden Lauf hat.

Alle Zahlen sind konstante Gleichgewichtszahlen.

Kurventeil $Z\beta\uparrow$. Mit einem ganz graduellen Übergang entfernt sich $Z\uparrow$ (bei dem Punkte O_1) bei weiterer Wiederwässerung von der Kurve A. Sie nimmt bald als $Z\beta\uparrow$ — wenn ungefähr dieselbe Dampfspannung erreicht ist, wobei der Umschlag geschah — einen Lauf an, der ungefähr parallel an $A\beta$ ist. Der Gedanke drängt sich auf, den kurzen gekrümmten Kurventeil zwischen $Z\alpha$ und $Z\beta$, den ich durch das Zeichen Z^{α}_{β} unterscheide, mit $A\alpha\beta\uparrow$ zu vergleichen. Jedoch hat sich herausgestellt, daß $Z\beta\uparrow$ ebenso mit $A\alpha\beta\downarrow$ zu vergleichen ist. Dieser Kurventeil $Z\beta\uparrow$ bietet die folgenden Eigentümlichkeiten.

Gel A_5 (9 Monate alt) Nr. 77. 78. 79. 80 u. 81.



Die Strecke b–c (punktiert) stellt die lange Aussetzung an 9.1 mm während $18^1/_2$ Monate dar.

Fig. 4.

Nach einer großen Menge Versuche (zusammengestellt in Tabelle VIII) setzt er sich fort bis zu einem Punkte O_2, wo der Gehalt nur $\pm 0{,}2\,H_2O$ höher ist, als der Gehalt beim Umschlagspunkt O.

Während nun der Punkt O variierte zwischen:

Gehalt $\pm 1{,}3$—$2{,}2\,H_2O$.[1]) Druck 4^5—9 mm,

variiert der Punkt O_2 zwischen

Gehalt $\pm 1{,}4$—$2{,}3\,H_2O$. Druck 7—$10^1/_2$ mm.

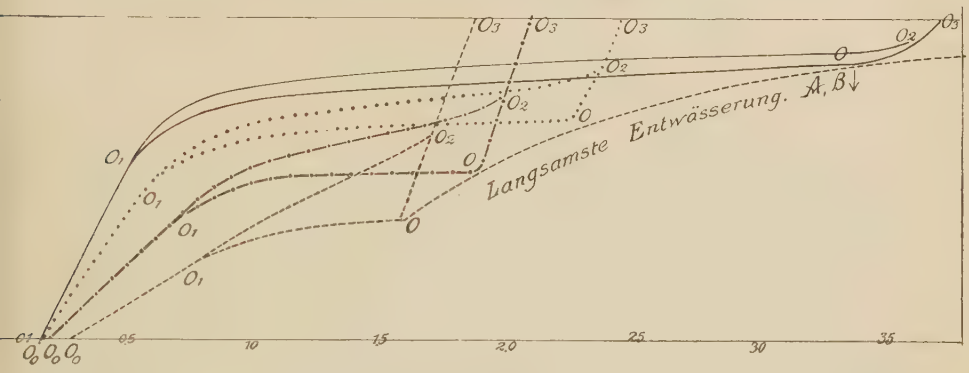
Der Punkt O_2 entspricht also in der Weise immer dem Gehalt und Druck des Umschlagspunktes, daß der Gehalt nur $\pm 0{,}5\,H_2O$ höher und der Druck 3—2 mm höher ist, was sehr merkwürdig erscheint. Fig. 5, in der 4 Kurvensätze gezeichnet sind, macht das ersichtlich.

Daß die Kurve $Z\beta\uparrow$ (vom Ende des Kurventeiles Z^{α}_{β} bis in der Nähe des Punktes O_2) ungefähr parallel läuft mit der Kurve $A\beta\downarrow$, ist

[1]) Ein noch höherer Gehalt in O und O_2 kam vor bei A_7 (alt), worüber im folgenden Abschnitt.

sehr merkwürdig. Es ergibt sich dieses aus der Tabelle VIII; die Differenz im Wassergehalte zwischen beiden Kurven bei gleichem Druck ist annähernd konstant; die Abweichungen betragen nur $\pm$ 0,1 H_2O und liegen also innerhalb der Versuchsfehler. Es hat sich dieses bei allen Versuchen (40—50) bewährt. Daraus folgt noch: je nachdem infolge eines höheren Umschlages $A\alpha\beta$ länger ist, ist auch erstens $Z\beta\uparrow$ so viel länger, und zweitens ist die Wassergehaltsdifferenz zwischen beiden bei gleicher Dampfspannung um so größer.[1])

Bei einem höheren Umschlag, wenn das Bindungsvermögen mehr verringert ist, zeigt Z bei jedem Druck schwächeren Gehalt, doch erreicht es dagegen einen um so höheren Endgehalt im Punkt O_2 (bei freilich höherem Druck), Fig. 5 verdeutlicht dieses.



.... Gel A_1 (frisch). —·—· Gel A_1 (8 Monate alt). - - - - - Gel A_1 ($2^1/_2$ Jahre alt). ——— A_7 (9 Monate alt).

Fig. 5.

$Z\beta\uparrow$ ist nicht umkehrbar, worüber unten mehr.

Das Gleichgewicht wird auf $Z\beta$ nicht so schnell erreicht wie auf $Z\alpha$, und um so langsamer, je länger die Strecke O_1O_2 ist.

Es war noch die Frage, ob das Gel auf $Z\alpha\uparrow$, wenn es wieder Wasser aufnimmt und dieselben Gehalte erreicht als auf $A\alpha\beta\downarrow$ (freilich bei höheren Drucken), dadurch sich wieder trübt. Wirklich wurde das beobachtet, jedoch nur deutlich bei Z Nr. 52 und 54, also demjenigen Gel A_1, der den höchsten Umschlagspunkt und damit die größte Modifikation gezeigt hat und dessen Kurventeil $\alpha\beta$ sehr lang ist (Fig. 5).

Von O_0 bis O_1 (= $Z\alpha\uparrow$) war das Gel helles Glas; weiter beim Übergang von $Z\alpha\uparrow$ in $Z\beta\uparrow$ (bei $\pm$ 0,8 H_2O und 7,5 mm) wurde es wie-

[1]) Die Länge von $A\alpha\beta\downarrow$ (der fast horizontale Teil) betrugen in den Versuchen 0,2—1,1 H_2O (siehe S. 221). Die Differenzen zwischen dem Wassergehalt von $Z\beta\uparrow$ und $A\downarrow$ bei gleichem Druck betrugen ebenso 0,2—1,1 H_2O.

der matt und bläulich; die Trübung und Färbung vermehrte sich allmählich, indem Gehalt und Druck stiegen zu 1,6 H_2O und 9⁵ mm. Darauf wurde das Gel heller und war bei O_2 (2,1 bis 2,2 H_2O) wieder ganz helles Glas. Der Gang war also mit dem auf $A\alpha\beta\downarrow$ übereinstimmend im umgekehrten Sinne, nur war die Erscheinung schwächer. Bei den übrigen Gelen wurde sie nicht deutlich genug beobachtet.

Kurventeil $Z\gamma\uparrow$. Bei O_2 fängt ein neuer Kurventeil an, der ganz den Charakter der schon bei $A\beta\uparrow$ behandelten γ-Kurven hat. Bis zum Maximumdruck (12,67 mm) wird nur eine kleine Menge Wasser sehr schnell aufgenommen, im Mittel 0,2—0,3 H_2O (bisweilen mehr). Dieses Wassers wird auch schnell wieder abgegeben. Es ist sehr lose gebunden, wie das γ-Wasser von A.

3. Wiederentwässerung.

Die Kurven $Z\downarrow$.

Kurve $Z\gamma\downarrow$. Diese wird schnell durchlaufen und fällt ganz (oder wenigstens sehr nahe) mit $Z\gamma\uparrow$ zusammen.[1]) Bei O_2 entfernt sie sich von $Z\beta$ und läuft [2]) mit geringer Abweichung von der Vertikalen nach O zurück, oder wenigstens nach einem Punkte nicht weit von O entfernt. Auf dieser Kurve ist Gleichgewicht sehr gut zu erreichen in verhältnismäßig nicht langer Zeit. Danach findet wieder derselbe Umschlag statt, wobei alle Erscheinungen sich genau wiederholen (vielmal beobachtet), was die mehr oder weniger langsame Trübung anbetrifft, eine gewisse Labilität usw.

Ich gebe einige Beispiele:

[1]) Konstatiert z. B. bei

	Z_1 Nr. 9	$_zA_1$ Nr. 40	$_zA_1$ (alt) Nr. 49	Z_5 (alt) Nr. 77 u. 78	Z_1 (sehr alt) Nr. 54	Z_1 (alt) Nr. 46
	Gehalt Mol. H_2O					
↑	1,85—2,05	1,5—1,96	2,01—2,3	2,45—2,6	1,86—2,2	2,2—2,8 *
↓	2,05—1,9	1,96—1,5	2,3—2,1	2,6—2,45	2,2—1,86	2,8—2,2

und vielen anderen, besonders bei Nr. 59, 62, 65, 67 usw. Bei Nr. 9 fallen die ↑ und ↓ nicht ganz (aber doch fast) zusammen.

[1]) Dreimal wiederholt.

[2]) Wie aus der Lage von O_2 gegenüber O erfolgt.

Nr. 9. A_1 (frisch).

Druck mm	Gehalt $A_1\downarrow$	Gehalt $Z_1\downarrow$	Tage	Färbung
6,2	1,80	1,75	3	hell
5,9	**1,73**	**1,65**	**3**	**fängt an**
5,6	1,52	1,44	3	weiß
5,2	1,13	1,13	6—10	hell
4,9	1,02	1,0		

Nr. 19 ergab ähnliche Zahlen.

Nr. 39. A_1 (9 Monate alt).

Druck mm	Gehalt $A_1\downarrow$	Gehalt $Z_1\downarrow$	Tage	Färbung
6,2	1,65	1,58	2	hell
5,6	1,6		2	„
5,2	**1,5**	**,5**	**2**	**fängt an**
4,9	1,42	1,36	4—5	weiß
4,6	1,1	1,1	6	hell
4,26	0,9[4]	0,98	3	„

Nr. 40 ergab dieselben Zahlen.

Bei Nr. 49 (14 Monate alt) ist der Umschlag von Z_1 bei etwas höherem Druck eingetreten als von A_1.

Druck mm	$A_1\downarrow$ Gehalt	$A_1\downarrow$ Tage	$A_1\downarrow$ Färbung	$Z_1\downarrow$ Gehalt	$Z_1\downarrow$ Tage	$Z_1\downarrow$ Färbung
8,1	2,2	2	hell	1,94	2	hell
7,7	2,09	2	„	**1,84**	**6**	**trübe**
7,4	**1,95**	**4**	**fängt an**	1,76	6	opakweiß
7,2	1,83	5	weiß	1,65	6	„
6,9	1,34	10	heller (*)	1,22	5	heller (1)
6,66	1,1		noch heller	1,06	10	noch heller
6,2	0,85		hell	0,8	3	hell

(*) Porzellanweiß mit bläulichem Rand.

Darauf wurde bei jedem Gel die Kurve $Z\alpha\beta\downarrow$ durchlaufen, gerade auf dieselbe Weise (was den ganzen Vorgang betrifft), wie dasselbe Gel sie im Zustande A erfahren hat; wie oben ausführlich beschrieben.

Das Gel wird wieder hell, wenn O_1 aufs neue erreicht ist.

Hiernach fällt $Z\alpha\downarrow$ mit $Z\alpha\uparrow$ (= $A_1\beta\downarrow$) zusammen, und der ganze Kreislauf kann wiederholt auf dieselbe Weise durchgemacht werden. Für A_1 (Nr. 39, 40, 49, 52, 54, 65), A_3 (Nr. 72), A_7 (Nr. 87) machte ich denselben zwei- oder dreimal, für A_1 (Nr. 46) sogar viermal durch.

Die Kurve $Z\alpha\beta\downarrow$ fällt mit $A\alpha\beta\downarrow$ zusammen[1]) oder entfernt sich davon nur wenig.[2]) Das Bindungsvermögen ist also noch fast dasselbe, als von A nach dem Umschlag. Bisweilen ist der Übergang von $Z\gamma$ in $Z\alpha\beta$ etwas stetiger als von $A\beta$ in $A\alpha\beta$; weiter sind konstante Werte auf $Z\alpha\beta$ besser zu erhalten, als auf $A\alpha\beta$.[3])

4. Die Zwischenkurven.

Die Kurve $Z\beta\uparrow$ kann nicht in der Richtung $\downarrow$ durchlaufen werden. Wenn man, von einem Punkte derselben ausgehend, das Gel wieder entwässert, so entsteht eine Kurve, die nach rechts konvex ist und links in $A\alpha\beta\downarrow$ bei O_1 endet. Das letzte Stück fällt freilich mit $\alpha\beta$ so gut wie zusammen. Jeder Punkt von $Z\beta$ liefert eine solche Kurve.

Die Kurve $Z\alpha\beta\downarrow$ kann, wie oben gesagt, ebensowenig wie $A\alpha\beta\downarrow$ in der Richtung $\uparrow$ durchlaufen werden; von jedem Punkte entsteht bei der Wiederwässerung eine Kurve $\uparrow$, die fast geradlinig verläuft und im Punkte O_2 endet. Das Gel wird bei dieser Wasseraufnahme wieder glashell. Die Kurve $Z\gamma$ dagegen ist umkehrbar; selbst von dem Umschlagspunkte ausgehend, wo das Gel schon weiß geworden ist (jedoch noch kein Wasser weiter verloren und also noch nicht auf $\alpha\beta$ übergegangen ist), läuft es bei Wasseraufnahme wieder der Kurve $Z\gamma\uparrow$ entlang und bekommt seine Glashelligkeit zurück.[4])

Im ganzen sind $20\uparrow$ und $15\downarrow$ dieser Zwischenkurven für A_1,

[1]) Sechsmal erhalten bei A_1 (frisch), zweimal bei A_5 (alt), einmal bei A_7 (alt), zweimal bei A_1 (sehr alt) usw. Siehe die Kurven-Figuren.

[2]) Z. B. bei Nr. 8, Nr. 39, Nr. 49, Nr. 62.

[3]) Z. B. Nr. 49, Nr. 39 und 40, Nr. 59, 62, 65, 67, 70, 71.

[4]) Z. B. Nr. 49. Dieses Gel war bei 7,4 mm mit dem Gehalt 1,9[4] schon weiß geworden. Bei Wiederwässerung ergab sich:

Gehalt	Druck mm	Färbung
1,98	8,1	weiß
2,07	8,7	„
2,10	9,4	wieder hell
2,18	10,6	hell
2,29	12,67	„

A_3, A_5 bestimmt.[1]) Die meisten davon kommen vor auf den Fig. 1, 4, 5. Selbstverständlich existiert eine unendliche Zahl dieser Kurven ↑ und ↓ in der dreieckigen Figur OO_1O_2.

Zu bemerken ist, daß das Gel auch nach Ablauf dieser ↓-Zwischenkurven, wenn es im Anfangspunkte hell ist, sich trübt, sobald es sich $Z\alpha\beta$ nähert. Das ist unter anderem sehr deutlich beobachtet beim Gel A_1 (frisch) Nr. 9 auf der Kurve $Z\overset{8,7}{\downarrow}$ und beim Gel Nr. 52 (sehr alt) auf der Kurve $Z\overset{8,7}{\downarrow}$.

Wiederwässerung und Wiederentwässerung von einem Punkte von $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha\downarrow$ aus. Es war noch die Frage, ob in diesem Falle andere Kurven erhalten würden, wenn das Gel erst bis O_0 entwässert war (die Z-Kurven). Bei A_1, Nr. 39, 40, 49, 65 wurde das untersucht, indem von drei Punkten von $A\alpha\beta\downarrow$, von sechs Punkten von $A\alpha\downarrow$ und schließlich vom Punkte O_0 aus der ganze Kreislauf der Wiederwässerung und der Wiederentwässerung bis zu dem Druck des Ausgangspunktes gemacht wurde.[2]) Aus allen diesen

[1])

	Zahl bestimmter Zwischenkurven ↑	↓
Von A_1 (frisch) Nr. 9, 19, 21, 22	7	8
Von A_1 (8 Mon. alt) Nr. 35, 39, 60	5	1
Von A_1 (14 Mon. alt) Nr. 49	1	
Von A_1 ($2^1/_2$ Jahre alt) Nr. 52, 54	2	2
Von A_3 Nr. 73	1	1
Von A_5 (9 Mon. alt) Nr. 77, 78	4	3
	20	15

[2]) Diese Punkte waren:

Nummer der Gels		Nr. 65	Nr. 40	Nr. 39	Nr. 49
Anfang bei	Druck	2,9 mm	5,2 mm	4,26 mm	6,9 mm
	Gehalt	0,6 H_2O	1,65 H_2O	0,94 H_2O	1,4 H_2O
Anfang bei	Druck	0,0 mm	4,6 mm	2,9 mm	2,95 mm
	Gehalt	0,25 H_2O	1,03 H_2O	0,70 H_2O	0,47 H_2O
Anfang bei	Druck		1,85 mm	7,85 mm	0,0 mm
	Gehalt		0,55 H_2O	0,47 H_2O	0,25 H_2O
Anfang bei	Druck		0,0 mm	0,0 mm	
	Gehalt		0,25 H_2O	0,25 H_2O	

Diese Tabelle zeigt, daß für das Gel Nr. 65 die Wiederwässerung erst von einem Punkt mit 0,6 H_2O beim Druck 2,9 mm anfing (auf $A\alpha\downarrow$) und dann nach der ganzen Wiederentwässerung vom Punkte O_0. Mit dem Gel

Versuchen ergab sich: erstens daß nach der Wiederentwässerung der Ausgangspunkt immer wieder erreicht wurde, zweitens, daß jedesmal eine Kurvenfigur erhalten wurde, die mit derjenigen von Z entweder ganz zusammenfiel oder nur wenig höhere Zahlen gab. Dieselben Punkte, O_1, O_2, O_3 wurden erhalten und bei der Wiederentwässerung fand der Umschlag stets bei O statt.

Geschah die Wiederwässerung von einem Punkte auf $A\alpha\beta\downarrow$ aus, dann wurde eine Zwischenkurve $\uparrow$ durchlaufen, die den Punkt O_2 erreichte. Geschah sie von einem Punkte von $A\alpha\downarrow$ aus, dann wurde eine Kurve $\uparrow$ durchlaufen, die mit $Z\beta\uparrow$ zusammenfiel.

Es macht also keinen Unterschied für die oben beschriebenen Kreisläufe, ob das Gel nach dem Umschlagspunkte ganz oder nur teilweise entwässert worden ist.

V. Folgerungen aus dem vorigen Abschnitt.

1. Die verschiedenen Stadien des Entwässerungs- und Wiederwässerungs-Prozesses. — Eine Hysteresis.

Die Resultate obiger Beobachtungen lassen sich zusammenfassen wie folgt.

Die Entwässerungskurve $A\beta\downarrow$ zeigt eine stetige Abnahme des Wassergehaltes mit der Abnahme des Druckes der Gasphase und ist überdies nicht umkehrbar. Es macht sich also eine Nachwirkung der Zustände, worin das Gel auf jeden Punkt von $A\beta\downarrow$ gekommen ist, bemerkbar. Denn durch eine Rückkehr zu höheren Dampfspannungen können dieselben Wassergehalte nicht wieder erhalten werden; nur eine kleine Menge lose gebundenen Wassers (γ) wird wieder aufgenommen. Die Kurve ist nur eine Aufeinanderfolge von angenäherten Gleichgewichtszuständen, die nur einmal zu verwirklichen sind.

Die Kurve hört auf im Punkte O, wo die entstehende Trübung des Gels und der weitere Gang auf eine eigentümliche Modifikation (den Umschlag) weisen, die den Charakter einer neuen Koagulation hat. Die Entwässerung tritt im zweiten Stadium ein. Von diesem

---

Nr. 40 wurde dreimal hintereinander die Wiederwässerung und Wiederentwässerung gemacht; erstens von einem Punkte auf $A\alpha\beta\downarrow$ aus (Gehalt $1{,}65\,H_2O$, Druck 5,2 mm); zweitens, als dieser Punkt nach dem Kreislauf wieder erreicht war, wieder vom Punkte $1{,}03\,H_2O$ 4,6 mm aus; drittens vom Punkte $0{,}55\,H_2O$ 1,85 mm aus; viertens vom Punkte O_0. Mit Nr. 39 desgleichen usw.

Punkt an, in diesem zweiten Stadium, ist der Entwässerungsprozeß und auch der Wiederwässerungsprozeß wohl umkehrbar, jedoch nicht geradenwegs, sondern auf einem Umweg.[1])

In diesem zweiten Stadium von O bis O_1 (Kurve $A\alpha\beta\downarrow$[2]) findet ein stärkerer Wasserverlust für eine gleiche Druckabnahme statt als auf dem letzten Teile der Kurve $A\beta\downarrow$. Außerdem kommt bei der Wiederwässerung wieder eine Abnahme des Bindungsvermögens ans Licht; denn von jedem Punkt von $A\alpha\beta$ aus bleibt der bei einem bestimmten Drucke erreichte Wassergehalt hinter demjenigen, welcher vorher bei demselben Druck auf $A\alpha\beta$ bestand.

Es wird eine Zwischenkurve $\uparrow$ durchlaufen (z. B. $a\,O_2$ in der Fig. 6). Ähnlich wie oben läßt sich diese Erscheinung deuten als eine Nachwirkung der bei der vorhergegangenen Entwässerung eingetretenen Abnahme des Bindungsvermögens.

In dem dritten Stadium (Kurve $A\alpha\downarrow$ von O bis O_2 ist das Gel in einen noch mehr dauerhaften Zustand gekommen: die Kurve ist umkehrbar, ohne Umweg. Keine bleibende Modifikation findet statt.

Von O_2 an geht die Wiederwässerung der Grenzkurve $Z\beta\uparrow$ entlang. Im Punkte O_2 kommen alle Zwischenkurven $\uparrow$ und die Grenzkurve zusammen.

Da nun bei Wiederentwässerung von jedem Punkte dieser Kurven $\uparrow$ aus dieselbe nicht umkehrbar ist, sondern andere Kurven $\downarrow$ durchlaufen werden (z. B. bO_2 in Fig. 6), derart, daß bei gleichem Druck höhere Gehalte erhalten werden, als es der Fall war auf der Grenzkurve oder auf einer Zwischenkurve $\uparrow$, so ergibt sich, daß eine Verstärkung des Bindungsvermögens auf jedem Punkt der Grenz- und Zwischenkurven stattfindet. Die verschiedenen Zustände, die das Gel auf $Z\beta\uparrow$ usw. durchmacht, geben eine Nachwirkung, die zutage tritt, sobald man zu einer neuen Entwässerung übergeht. Die nicht unmittelbar umkehrbaren Erscheinungen finden ihre Grenze in O_2. Von O_2 bis O_3 wird eine kleine Menge Wasser aufgenommen, die lose gebunden ist (γ). Bei Wiederentwässerung wird der Umschlagpunkt O wieder erreicht: die Kurve $Z\gamma$ ist somit

[1]) Das Gel ist in O in einen verhältnismäßig stationären Zustand gekommen, so daß der Gang bei der darauffolgenden Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung wiederholt werden kann. Ich sage verhältnismäßig, weil bei diesem Wiederholen eine geringe, jedoch dauerhafte Verminderung des Bindungsvermögens eintreten kann, worüber unten.

[2]) Dasselbe gilt für $Z\alpha\beta\downarrow$, die mit $A\alpha\beta$ ganz oder fast zusammenfällt, hier und im folgenden.

ganz umkehrbar. Der Zustand, der auf $A\beta\downarrow$ in O erreicht war, gefolgt von der Abnahme des Bindungsvermögens auf $A\alpha\beta\downarrow$, ist auf $Z\beta\downarrow$ und $Z\gamma$ allmählich wiederhergestellt, a.g: Die Abnahme des

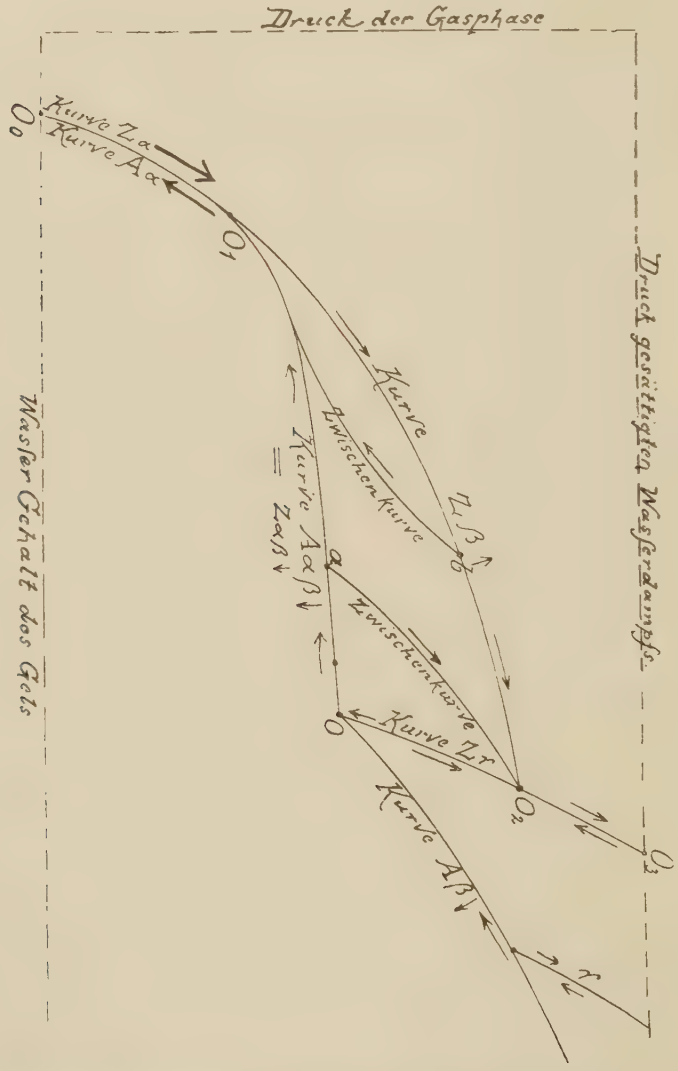


Fig. 6.

Bindungsvermögens auf $A\alpha\beta\downarrow$ ist durch die spätere Zunahme wieder ausgeglichen.

Der Kreislauf der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung OO_1O_2O läßt sich nur in der durch diese Reihenfolge der Buchstaben

angegebenen Richtung durchlaufen, und zwar gilt das auch, wenn man von einem der Punkte O_1 und O_2 ausgeht. Fängt man die Wiederwässerung schon von einem Punkte a auf $A\alpha\beta\downarrow$ an, oder die Entwässerung von einem Punkte b auf $Z\beta\uparrow$ — dann erhält man einen kleineren Kreislauf, der ebenfalls nur in einer einzigen Richtung durchlaufen werden kann. Übrigens kann man eine Zwischenkurve $\uparrow$ schon verlassen und zu einer Entwässerung übergehen, bevor man noch die Linie $Z\beta$ erreicht hat; in dieser Weise lassen sich Kreisläufe von beliebig kleinem Umfang verwirklichen.

Die mitgeteilten Erscheinungen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit der sogenannten Hysteresis in der Physik z. B. bei dem Magnetisieren und Entmagnetisieren des Eisens. Wenn Fig. 7 die magnetische Kraft auf der y-Achse und der erhaltene Magnetismus auf der x-Achse aufgetragen wird, und wenn bei dem Magnetisieren $y = Op$, $x = pq$ ist, so hat x bei dem Entmagnetisieren — für denselben Wert von y — einen höheren Wert pq_1. Die Magnetisierungs- und Entmagnetisierungskurven können, ganz wie die Linie in unserer Figur, nur in einer einzigen Richtung durchlaufen werden.

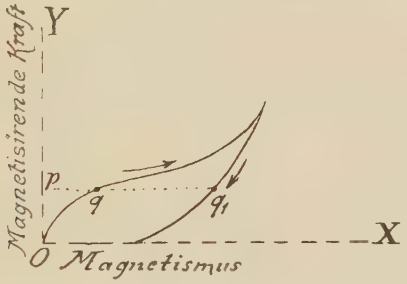


Fig. 7.

In jedem Punkte der Kurve $\uparrow$ wirken die früher durchlaufenen Zustände nach, so daß bei gleicher Einwirkung der magnetisierenden Kraft die Magnetisierung jetzt einen höheren Wert erhält als vorher. Es scheint mir nicht unpassend, die Erscheinung bei dem Hydrogel der Kieselsäure, nämlich das Zurückbleiben der Änderungen des Gehaltes hinter den Änderungen des Druckes mit dem Namen Hysteresis zu belegen.

Welche Hypothese, den Vorgang im Gel betreffend, sich daran anknüpfen läßt, wird später erörtert.

2. Das Überführen von Wasser aus einem Gel mit niedrigerem Wassergehalt nach einem gleichen Gel mit höherem Wassergehalt unter derselben Dampfspannung.

Aus der graphischen Darstellung lassen sich merkwürdige Fälle ableiten und voraussagen. Einen davon will ich noch hervorheben.

Es gibt zwischen zwei Grenzwerten (auf $Z\beta\uparrow$ und $Z\gamma\downarrow$) eine Menge von Wassergehalten, die bei derselben Dampfspannung nebeneinander bestehen, und also im Gleichgewicht sein können. Man braucht nur eine Linie gleicher Dampfspannung zu ziehen, um diese Werte zu finden[1]) (Fig. 8).

Eine merkwürdige Folgerung dieses Satzes ist, daß, wenn zwei Mengen (a und b) desselben Gels Z mit verschiedenem Wassergehalt nebeneinander in geschlossenem Raum gestellt werden und ins Gleichgewicht kommen, ihr Wassergehalt sich ausgleicht oder verschieden bleibt, je nachdem die Endgehalte von a und von b Punkte eines umkehrbaren Kurventeils werden können oder nicht. Die folgende Tabelle bestätigt diesen Schluß. Zu bemerken ist dabei, daß das Z-Gel dieses Versuches scharf getrocknet und sehr alt geworden war, also wohl einen Bau besaß, der sich nicht mehr durch die Zeit, oder durch Wiederwässerung und Entwässerung änderte.

$a\uparrow$ nimmt Wasser auf. $b\downarrow$ gibt Wasser ab.

Wassergehalt im Anfangszustand		Differenz	Wassergehalt im Endzustand		Differenz
$a\uparrow$	$b\downarrow$		a	b	
0,2	0,85	0,65	0,6[7]	0,6[4]	0,0[3]
0,3	1,15	0,85	0,8	0,8[7]	0,0[7]
0,24	1,7	1,46	0,9[2]	1,1[3]	0,2[1]
0,49	2,27	1,78	1,0	1,2[5]	0,2[5]
0,95	2,28	1,33	1,2[6]	1,6[8]	0,4[2]
1,26	2,47	1,21	1,4[4]	1,9[8]	0,5[4]
1,33	2,27	0,94	1,5[1]	2,0[4]	0,5[3]
1,4	2,66	1,26	1,6	2,0[8]	0,4[8]
1,56	2,27	0,71	1,6[5]	2,1[8]	0,5[3]

Der ganze Wassergehalt und der daraus zu erreichende Endzustand beherrschte also die Erscheinung, nicht die ursprüngliche

[1]) Man kann diesen Fall verwirklichen, indem man verschiedene Mengen desselben Gels durch Entwässerung und Wiederwässerung zwei oder mehrere Punkte auf dieser Linie erreichen läßt.

Differenz. Als aus der Summe des in beiden Mengen vorhandenen Wassers der Endzustand erreicht wurde, wobei der Wassergehalt unter $\pm 0{,}75$ H_2O blieb, glich sich die Differenz aus, die beiden Gels bekamen gleichen Wassergehalt. Es wurden also Punkte der Kurve

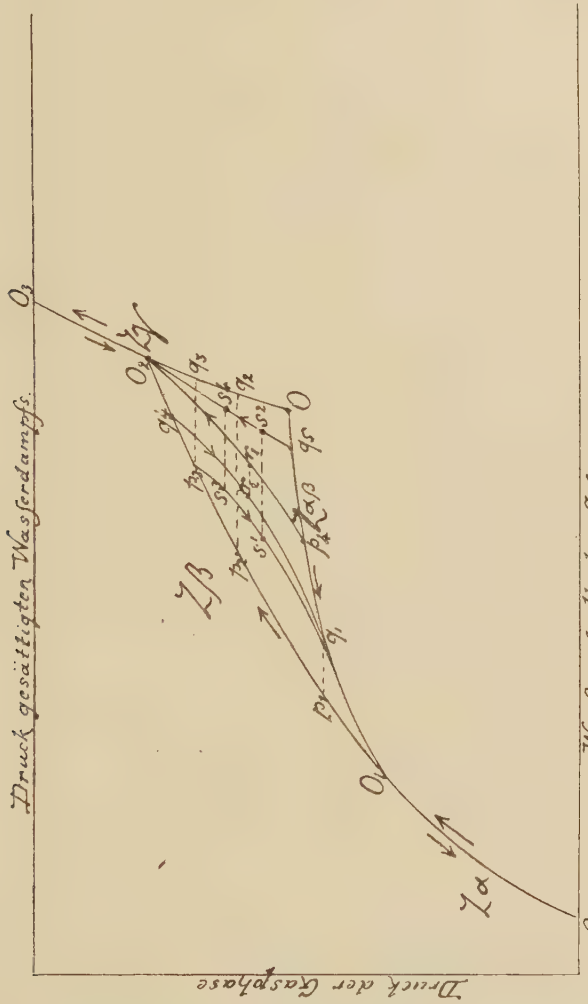


Fig. 8.

$Z\alpha\uparrow$ und $Z\alpha\downarrow$ erhalten, die zusammenfielen. Wenn jedoch aus dieser Summe ein Endzustand erreicht wurde mit einem höheren Wassergehalt (höher als $\pm 0{,}75$) derart, daß zwei zusammengehörige Punkte — auf der Kurve $Z\beta\uparrow$ und auf $Z\alpha\beta\downarrow$ oder $Z\gamma$ — erhalten wurden, dann glich sich die Differenz nicht aus. Alle zusammengehörigen

Paare dieser also erreichten Punkte müssen erstens sich als Punkte der für dasselbe Gel (nach der gewöhnlichen Methode) bestimmten Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ herausstellen und zweitens denselben Dampfdruck auf den Kurven aufweisen. Die Punkte der Wiederwässerungs- und der Wiederentwässerungskurve, welche für dieses Gel vorher bestimmt waren, sind angedeutet: durch das Zeichen $\wedge$ für $Z\uparrow$, das Zeichen $\vee$ für $Z\uparrow$, das Zeichen $\times$, wenn $Z\downarrow$ mit $Z\uparrow$ zusammenfiel — und die obigen Zahlen von a und b sind durch einen Kreis angedeutet. Die zusammengehörigen Punkte von a und b sind in der Figur durch punktierte Linien verbunden und diese Linien ergeben sich als horizontale Linien gleichen Dampfdruckes. Die zwei Punkte bei 0,1 mm — a mit 0,64 und b mit 0,67 H_2O - - sind zufälligerweise auch Punkte, die nach der gewöhnlichen Methode bestimmt waren; sie sind mit einem doppelten Kreis angedeutet. Dieses Zusammenfallen bietet eine wichtige Bestätigung des Obigen.

Diese Kurven und die Versuchsreihe der Tabelle auf S. 234 gehören zu meinen ersten Bestimmungen, als ich von allen später entdeckten Gesetzen noch keine Kenntnis und gar keine Ahnung hatte. Die Versuchsreihe wurde eben angestellt in der Vermutung, daß zwei Gele von verschiedenem Wassergehalt nicht nebeneinander bestehen können, was bei zwei chemischen Hydraten desselben Salzes wohl möglich ist, sondern daß sie ihren Wassergehalt ausgleichen. Da kam also zuerst die Erscheinung der Hysteresis zum Vorschein, die mir damals natürlich vollständig unerklärlich war, und erst viel später in ihrer Bedeutung erkannt wurde.

Aus der Figur 8 lassen sich alle Fälle voraussagen, die auftreten können, wenn gleiche oder verschiedene Mengen (auf 1 Mol. SiO_2 berechnet) desselben Gels (Mengen I und II) mit verschiedenem Wassergehalt (I mit einem niedrigeren Wassergehalt als II), und auf derselben oder verschiedenen Kurven der Figur OO_1O_2O gehörig, bis zum Gleichgewicht im abgeschlossenen Raum zusammen sind.

Wenn (Figur 8) Gel I einem Punkt auf $Z\alpha$ entspricht (oder auf $Z\gamma$) und Gel II einem Punkt auf derselben oder einer der andern Kurven, und wenn Gel II so viel Wasser an Gel I abgegeben kann, daß es selbst auf $Z\alpha$ (oder $Z\gamma$) kommt, ohne daß Gel I $Z\alpha$ (oder $Z\gamma$) verläßt, dann gleicht sich die Zusammensetzung aus.

Wenn Gel I beim Gleichgewicht auf $Z\beta$ kommt, in p_1, p_2 oder p_3, muß Gel II in q_1 auf $Z\alpha\beta$, q_2 odere q_3 auf γ kommen.

Wenn Gel I einem Punkt p_4 von $Z\alpha\beta$ [1]) entspricht, und Gel II

[1]) Oder von $A\alpha\beta\downarrow$. Das gilt auch für das Folgende.

einem Punkt q_4 von $Z\beta\uparrow$, dann bewegt sich Gel I der Kurve $p_4O_2\uparrow$ entlang, das Gel II der Kurve $q_4O_1\downarrow$ entlang, und das Gleichgewicht wird sich einstellen, wenn I und II einen Punkt auf derselben horizontalen Linie erreicht haben. Z. B. r_1 und r_2. Wo diese horizontale Linie liegt, hängt von dem ursprünglichen Gehalt und von den Mengen von I und II ab.

Alle übrigen Fälle lassen sich leicht herausfinden.

Der merkwürdigste Teil ist gewiß derjenige, wobei Gel I mit dem niedrigeren Gehalt auf $Z\beta\uparrow$ liegt (z. B. in p_3), und das Gel II mit dem höheren Gehalt auf $Z\alpha\beta\downarrow$ (z. B. in q_5). Gleichgewicht tritt dann ein auf irgendeiner horizontalen Linie, z. B. in s_1 und s_2 (oder z. B. s_3 und s_4). *Also geht Wasser von dem wasserärmeren Gel nach dem wasserreicheren Gel über, bis sie gleiche Dampfspannung erreicht haben.* Diese scheinbar paradoxe Erscheinung kommt daher, weil I ursprünglich eine höhere Dampfspannung (ein schwächeres Bindungsvermögen) besitzt als II. Der folgende Versuch bestätigt diese Folgerung.

Vom Gel Nr. 52 (A, sehr alt) wurden zwei fast gleiche Mengen I und II abgewogen. Gel I wurde auf einen Punkt von $Z\beta\uparrow$ gebracht mit dem Gehalt 1,6 H_2O (erhalten durch Entwässerung bis O_0 und Wiederwässerung bis zu diesem Punkte). Gel II wurde auf einen Punkt von $Z\alpha\beta\downarrow$ mit dem Gehalt 2,0 H_2O gebracht (durch Wiederwässerung bis O_3 und Wiederentwässerung bis zu diesem Punkte). Danach wurden I und II nebeneinander gestellt in einem engen Raume, bis sich Gleichgewicht einstellte.

Ich erhielt:

	Anfänglicher Gehalt	Gleichgewichts-gehalt	Verlust oder Gewinn
Gel I	1,6 H_2O	1,4 H_2O	$-0{,}2$ H_2O
Gel II	2,0 H_2O	2,2 H_2O	$+0{,}2$ H_2O

Es war also wirklich Wasser von I nach II übergegangen.

Man könnte noch den Einwand machen, daß diese Gleichgewichtszustände nicht dauernd wären, obgleich die Versuche ergaben, daß in gleichen Zeiten eine regelmäßige Abnahme des Massenverlustes stattfand, und das Gewicht dann einige Tage sich nicht merklich änderte. Freilich haben zwei Versuche, die 3 und 5 Jahre fortgesetzt wurden, gelehrt, daß in den ersten Monaten oder im ersten Jahre noch eine Nachwirkung stattfand, und also das Wasserverbindungsvermögen auf $Z\beta\uparrow$ noch sehr langsam zunahm. Nachher hörte

diese auf, oder wurde wenigstens verschwindend klein.[1]) Im obigen Versuch ist der Gleichgewichtsgehalt 1,4 und 2,2 H_2O ein volles Jahr konstant geblieben.

Auf diese langsame Nachwirkung komme ich in § VI, 5 zurück.

[1]) In die zwei Kugeln I und II des nebengezeichneten Apparates wurden zwei gleiche Mengen desselben sehr fein gepulverten Gels von verschiedenem Wassergehalt gebracht; in I mit 2,28 H_2O einem Punkt der nicht umkehrbaren Kurve $Z\beta\uparrow$, in II mit 1,65 H_2O ebenso einem Punkt von $Z\beta\uparrow$ entsprechend. Die Differenz betrug 0,63 H_2O. Die Röhrenenden bei p waren luftdicht aufeinander geschliffen, so daß sie getrennt und jede Kugel einzeln gewogen werden konnten. Der Apparat verblieb in einem nach Norden gelegenen Zimmer, worin Temperaturwechsel nur langsam stattfand.

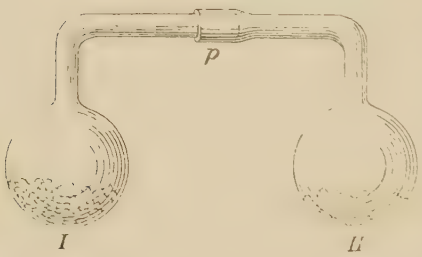


Fig. 9.

Bei diesem Versuch entsprach 0,01 Mol. H_2O einem Gewicht von 2,3 mg.

Nach 3 Tagen	waren übergegangen von I nach II	0,006 Mol. H_2O
„ 11 „		0,014 Mol. H_2O
„ 14 „		0,011 Mol. H_2O
„ 3 Monaten		0,047 Mol. H_2O
„ 2 Jahr 4 Mon.		0,122 Mol. H_2O
„ 2 Jahr 4 Mon.		nichts
Summa 5 Jahre		0,20 Mol. H_2O

so daß nach einem Zeitraum, zwischen $^1/_2$ und 2 Jahren gelegen, die Differenz noch $0{,}63 - 2 \times 0{,}20 = 0{,}23\ H_2O$ betrug und dann mehr als 2 Jahre konstant blieb; II befand sich noch auf $Z\beta\uparrow$ und I hatte sich auf einer Zwischenkurve $\downarrow$ bewegt.

In einem andern Versuch wurden zwei Schälchen (III und IV) mit derselben Kieselsäure von verschiedenem Gehalt in einem engen abgeschlossenen Raum und einem dunkeln Schrank im obenerwähnten Zimmer aufgestellt. Sie wurden nach $4^1/_2$ Monaten so gut wie konstant befunden, denn nach 3 Jahren hatte das Gel mit dem kleinsten Gehalt nur unbedeutend im Gewicht zugenommen.

	Anfang	Nach $4^1/_2$ Monaten	Nach 3 Jahren
III.	3,92 auf $Z\gamma$	2,7 auf $Z\gamma$	2,7
IV.	1,6 auf $Z\beta\uparrow$	2,15 auf $Z\beta\uparrow$	2,16
Differenz	2,3 H_2O	0,55 H_2O	0,54 H_2O

VI. Modifikationen des Gels.

1. Allgemeines.

Wie oben schon erwähnt, erfährt das Gel verschiedene Einflüsse: 1. durch die Art der Bereitung, 2. durch die Zeit, 3. durch Erhitzung, Modifikationen, die sich beim auffolgenden Gang ↓, ↑, ↓ verraten. Auch die Geschwindigkeit, womit die Entwässerung stattfindet, ändert den Lauf der Kurven.

Zur Orientierung scheint es mir erwünscht, erst den Fall zu behandeln, wo die Einflüsse von Bereitungsart, langsamem Entwässerungsgang und Alter am stärksten hervorgetreten sind; nämlich ein Gel A_7 (siehe die Bereitung A_7 oben), das 1 Jahr alt geworden und das überdies langsam[1]) entwässert ist. Wie oben beschrieben, ist dieses nicht ein glasheller, zusammenhängender Klumpen, sondern eine krümelig-körnige Masse.

Die Kurven dieses Gels finden sich in Fig. 1, neben den Kurven des glashellen A_1 (frisch). Die Vergleichung ist also leicht zu machen.

Bis ungefähr 3,5 H_2O und 11 mm fallen $A_1\downarrow$ und $A_7\downarrow$ so gut wie zusammen. Dann entfernen sie sich schon. Der Umschlagspunkt von A_7 muß sehr hoch (zwischen 3,5 und 3 H_2O) liegen, wenn man noch davon sprechen darf, denn die Richtung der Kurve ändert sich fast nicht. Die Koagulation in O ist also im Verschwinden begriffen. Der Teil $\alpha\beta$ ist außerordentlich lang, der Teil α sehr steil. Das Bindungsvermögen ist sehr geschwächt, mit demjenigen von A_1 (frisch) für gleiche Drucke verglichen. $Z_7\alpha\uparrow$ und $Z_7\alpha\downarrow$ fallen bis 6 mm mit $A_7\alpha$ zusammen, jedoch bis zu einem nicht höheren Gehalt als etwa 0,5—0,6 H_2O. $Z_7\beta\uparrow$ ist nur wenig von $A_7\alpha\beta\downarrow$ entfernt. $Z_1\alpha\gamma\downarrow$ fällt wieder fast mit $A_7\alpha\beta$ zusammen. Merkwürdig ist es, daß $Z_7\alpha\beta\uparrow$ und ↓ so lang wird. Viel Wasser wird durch Z_7 wieder absorbiert (3,5—3,6 H_2O), viel mehr als durch Z_1 (vom frischen Gel A_1). Der Punkt O_2 liegt sehr hoch, bei etwa 11^6 mm. $Z_7\gamma$ ist sehr kurz.

Die Kurvenfigur zwischen $A_7\downarrow$ und $Z_7\uparrow$ ist also noch erhalten, jedoch sehr verengt und ausgedehnt.

Berücksichtigt man dabei, daß dasselbe Gel A_7 (frisch und schneller entwässert) höhere Gehalte aufweist (für dieselben Drucke) und über-

[1]) Das Gel verblieb 70 Tage bei 12,2 mm, 14 Tage bei 11,6 mm, 10 Tage bei 10,6 mm, 8 Tage bei 10 mm, 7 Tage bei 9,5 mm und dann noch 21 Tage zusammen unter Aussetzung von Drucken bei 9, 8,6, 8,1, 7,2, 6,2, 5,2, 4,26, 2,9, 1,85, 0,8 mm. Im ganzen 4 Monate 9 Tage.

dies deutlicher und bei einem niederen Drucke den Punkt O zeigte, als dieses bei dem Gel A_7 (alt) der Fall war (etwa zwischen 8^5 und 8 mm und bei einem Gehalt von $\pm$ 2,0 H_2O), so läßt sich annehmen, daß eine lange Zeitwirkung schließlich veranlassen würde, daß die Kurven $Z\beta\uparrow$ und $\downarrow$ fast zusammenfielen.

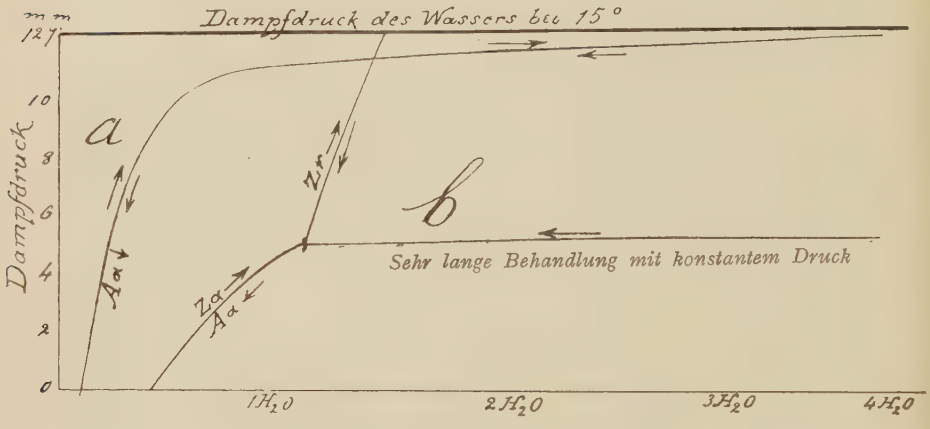


Fig. 10.

Bei dieser Annahme würde die ganze Kurvenfigur sich einer einzelnen umkehrbaren Linie nähern, wie diese auf der Figur 10 (a) links gezeichnet ist.

In der Wirklichkeit bleiben natürlich Punkt O_2 und eine kleine $Z\gamma$-Kurve bestehen; $Z\beta\uparrow$ nähert sich nur einer Asymptote. Den sehr hohen Gehalt von $\pm$ 4 H_2O bei 12^7 mm habe ich schon bei meinen Versuchen erhalten.

Das Wasser ist sehr schwach in diesem Gel (A_7, alt) gebunden; es hat sich ersichtlicherweise von der Gelsubstanz viel mehr getrennt, als es bei A_1 der Fall ist.

Zwischen den zwei Kurvensystemen:

1. Von demjenigen frischen Gel A_1, das den niedrigsten Umschlagspunkt O und die höchsten Werte auf der $A\alpha\downarrow$-Kurve besitzt;

2. von dem Gel A_7 (alt)

liegen alle Kurven der übrigen untersuchten Gele verschiedener Bereitung (A_1, A_3, A_5, A_7), verschiedenen Alters und verschiedener Entwässerungsgeschwindigkeit.

Es hat sich herausgestellt, daß die obengenannten Faktoren, die das Bindungsvermögen und den Umschlagspunkt beeinflussen, nicht

voneinander unabhängig sind. Aus einer sie umfassenden theoretischen Ansicht können diese Einflüsse noch nicht abgeleitet werden; sie müssen also jeder für sich betrachtet werden.

2. Einfluß der Bereitungsweise.

Dieser Einfluß zeigt sich erst beim Umschlag und bei der darauffolgenden Entwässerung; denn wie schon oben gesagt — die Kurve $A\beta\downarrow$ ist bei allen Gelen (frisch oder alt) wenig verschieden.

Vergleicht man den Umschlagspunkt O und die Werte der Kurve $A\alpha\downarrow$ bei den frischen Gelen miteinander, sowohl beim schnellen als beim langsamen Gang, dann ergibt sich daraus, daß in dem Gel, das aus einer verdünnteren alkalischen Lösung von SiO_2 — also langsamer und mit Einschließung von mehr Wasser — koaguliert ist, der Umschlag später stattfindet und die Kurve $A\alpha$ höhere Wasserwerte hat, als in denjenigem Gel, das sich momentan aus einer konzentrierten Lösung gebildet hat. Das mizellare Wasser ist also im ersten Falle stärker gebunden (vergleiche nachstehende Tabelle).

	Gels (frisch)	Umschlags-punkt	Wassergehalt auf der Kurve $A\alpha$ (*)
	Nach schnellem Gang der Entwässerung		
Nr. 12—18	A_1 (4. Bereitung)	4,5—5 mm	1. Größe
Nr. 4	A_1 (3. Bereitung)	5^5 mm	3.—4. Größe
Nr. 85, 86	A_7 (Umschlag schon nach 18 Tagen)	$\pm$ 8,7 mm	6.—7. „
	Nach langsamem Gang der Entwässerung		
Nr. 7—11, 19, 21, 22	A_1 (4. Bereitung)	5—6 mm	2.—4. Größe
Nr. 5	A_1 (3. Bereitung)	6—6^5 mm	5. Größe
Nr. 72, 73, 75, 76	A_3 und A_5	6^2—6^5 mm	3.—5. Größe
No. 87	A_7	$\pm$ 10 mm	7.—8. Größe

(*) Siehe Fig. 2.

Da das Gel A_1 der 4. Bereitung, das mit einer noch größeren Menge Wasser koaguliert war als das Gel A_1 der 3. Bereitung, dieses letztere noch in betreff von Umschlagsdruck und Größe von α übertrifft, so folgt daraus, daß auch in dieser Hinsicht eine gewisse Labilität anzunehmen ist.

Das Altwerden der Gele erhöht bei allen den Umschlagspunkt

und erniedrigt die Werte der Kurve Aα, wie im folgenden Abschnitt entwickelt wird. So nähern sich die Gele A_3 und A_5, die ein Jahr alt waren, dem schnell entwässerten A_7, und steht A_1, der zwei Jahre alt und am meisten modifiziert war (Nr. 50—54), demselben sehr nahe.

A_7 nach langsamem Entwässerungsgang steht auch dem letztgenannten Gel nach.

A_5 (9 Monate alt) zeigt die merkwürdige Erscheinung, daß es bei einem Gehalt zwischen 4 und 2 H_2O, noch vor dem Umschlag, seine glasartige Beschaffenheit (Durchsichtigkeit) verlor und ein körniges Ansehen bekam, das an A_7 erinnerte, der bei seinem Entstehen schon nicht durchsichtig, sondern körnig ist. Die Trübung beim Umschlage wurde dadurch weniger deutlich.

Aus alledem folgt, daß A_7 schon bei seinem Entstehen den Bau besitzt, der bei A_3 und A_5 nach langer Zeit, bei A_1 nach noch längerer Zeit erhalten wird.

Noch ist hervorzuheben, daß A_7 den Einfluß des Alters rasch erfährt und nach der Entwässerung sein Vermögen, wieder Wasser zu absorbieren, in viel kürzerer Zeit durch ein sanftes Glühen verliert als die anderen Gele.

Die Eigenschaften der aus anderen Lösungen abgeschiedenen kolloiden Kieselsäuren sind noch sehr unvollständig bekannt, jedoch genügend, um zu beweisen, daß sie dem Gel A ähnlich sind (siehe VII).

3. Einfluß der Geschwindigkeit der Entwässerung.

Eine Menge von beobachteten Unregelmäßigkeiten verschwand erst, nachdem bemerkt wurde, daß bei dem frischen oder wenigstens durch das Alter noch wenig modifizierten Gel eine schnellere Entwässerung die Kurve Aβ↓ zurückgehen läßt.

Der langsamste Gang der Entwässerung für jeden Punkt der Kurve ist derjenige, wobei das Gel den hintereinander (vom Druck $\pm 12^5$ mm an) folgenden, um ± 1 mm abnehmenden Drucken bis zum Umschlag ausgesetzt wurde. Die Zahlen des dabei erhaltenen Wassergehaltes stehen in der zweiten Spalte von Tabelle V. Der schnellste Gang für jeder Punkt der Kurve ist derjenige, wobei das Gel sogleich dem Drucke dieses Punktes ausgesetzt wird. Das Gleichgewicht wird dann für diesen Punkt in der kürzesten Zeit erreicht.[1]) Die letzten in jeder

[1]) Z. B. frisches Gel A_1 (gepreßt) mit 19 Mol. H_2O Gehalt.

	Langsamster Gang	Schnellster Gang
Gleichgewicht annähernd erreicht beim Druck von 6^2 mm	nach 126 Tagen	nach 8 Tagen

horizontalen Reihe stehenden Zahlen (Tabelle V) geben das dabei erhaltene Gleichgewicht an.

Der allerschnellste Gang ist natürlich derjenige, wo der Anfangsdruck am wenigsten sich vom Druck des Umschlagspunktes entfernt.

Dazwischen (Tabelle V) liegen die übrigen Gänge, die um so schneller sind, je nachdem der Anfangsdruck weniger vom Druck des zu bestimmenden Punktes differiert.

Zum Nachspüren des Einflusses einer schnelleren Entwässerung eigneten sich besonders die Gele derselben Bereitung, die frisch oder nur wenige Monate alt waren und also den Einfluß des Alters noch nicht oder nur wenig erfahren hatten. Darum wurden zwei Serien von Entwässerungsversuchen angestellt, in denen die Anfangsdrucke zwischen 10^6 und 6 mm lagen: 1. mit einem frischen Gel A_1 (4. Bereitung), 2. mit einem 3 Monate alten Gel A_1 (3. Bereitung).

Die dabei erhaltenen Kurven $A_1\downarrow$ kommen in Fig. 3 zur Darstellung[1]).

[1])			Tab. XI	Tab. XI	Tab. XI
Anfang der Entwässerung beim Druck von	Gepreßtes Gel A_1 (4. Bereitung) frisch	Gel A_1 (3. Bereitung) 3 Mon. alt	Gel A_1 (4. u. 5. Bereit.) frisch	Gel. A_1 (alt)	A_5 (9 Mon. alt)
10^6	Nr. 20	Nr. 23			
10	—	Nr. 24	Nr. 63		
9^5	Nr. 12	Nr. 25		Nr. 62 (5 M.)	
				Nr. 35 (9 M.)	
9^1	Nr. 13, 16	Nr. 26	Nr. 68, 67 (Fig. 11)		Nr. 81 (Fig. 4)
8^7	—	Nr. 27		Nr. 61 (5 M.)	
8^1	—	Nr. 28	Nr. 66 (Fig. 12)	Nr. 57 ($2^1/_2$ J.)	
7^2	Nr. 18, 14	Nr. 29	Nr. 65 (Fig. 11)	Nr. 60 (5 M.)	
6^2	—	—	Nr. 64	Nr. 59 (5 Mon.) (Fig. 11)	

Dazu kommt 3. noch eine Reihe Zahlen (annäherndes Gleichgewicht) für 13 Gele bei verschiedenen Anfangsdrucken, zwischen 6,2 und 10 mm erhalten. Die 4. Spalte der Tabelle XI enthält diese Zahlen; die 5. Spalte gibt die Differenzen zwischen diesen Wassergehalten nach schnellster Entwässerung und den beim langsamsten Entwässerungsgang erhaltenen (bei denselben Gelen).

Weiter umfaßt die Tabelle V nicht allein die Zahlen dieser Versuchsreihen, sondern auch die Zahlen aller übrigen Entwässerungsbestimmungen

Aus den Tabellen V (letzte Spalte) und XI (fünfte Spalte) und Fig. 3 ist es ersichtlich, daß die Punkte der Kurve $A\beta\downarrow$ beim schnellsten Gang für jeden Punkt der Kurve (zwischen 10^6 und 6 mm) einen Gehalt haben, der um 0,2—0,4 H_2O von dem Gehalt beim langsamsten Gang differiert [1]). Daß die Differenz um so geringer, je nachdem der Gang langsamer ist, zeigen die Zahlen in den aufeinanderfolgenden Spalten von Tabelle V.

Die Kurve $A\beta\downarrow$ bekommt einen um so steileren Verlauf, je nachdem der Anfangsdruck niedriger genommen wird. Der Umschlagspunkt O wird durch die schnelle Entwässerung nicht verfrüht, eher verzögert. Die niedrigsten O-Punkte (4,7 mm, $1{,}4^5 H_2O$) sind dann auch beim frischen Gel A_1 nach schnellster Entwässerung erhalten, besonders wenn der Anfangsdruck niedrig war.[2]) Die Kurve $A_1\alpha\beta\downarrow$ ist dem-

der verschiedenen Gele (frisch oder alt) bei verschiedener Geschwindigkeit des Ganges, insofern es die Kurve $A\beta\downarrow$ anbetrifft, und immer für angenähertes Gleichgewicht. Die Umschlagspunkte sind nicht angegeben. Die Zahlen der Tabelle gelten also nur für jedes Gel, insoweit bei demselben der Umschlag noch nicht stattgefunden hatte und also noch Punkte auf der Kurve $A\beta\downarrow$ zu verwirklichen waren.

[1]) Man bedenke, daß die Genauigkeit der Bestimmungen bei den höheren Gehalten (über $2H_2O$) nicht größer ist als $\pm$ 0,05 H_2O. Übrigens wurde eine gewünschte Kontrolle auf die Richtigkeit dieser Zahlen bei einer Serie von Versuchen erhalten, die im folgenden Abschnitt behandelt werden (Tabelle XI).

In diesen Versuchen wurden die Gele nach einer schnelleren oder nach einer langsameren Entwässerung während einer sehr langen Zeit demselben Druck ausgesetzt.

	Wasserverlust
Nach langsamer Entwässerung (Anfang 10^6 mm) 1 Jahr beim konstanten Druck von 7—9^5 mm (3 Versuche)	$\pm$ 0,5
Nach schneller Entwässerung 1 Jahr beim konstanten Druck von 6—10 mm (12 Versuche)	$\pm$ 0,3
	Differenz: $\pm$ 0,2

Diese Differenz ist wenig verschieden von der aus allen Versuchen in der Tabelle V abgeleiteten Differenz zwischen dem Wasserverlust nach langsamem und nach schnellem Gang. Es ergab sich dafür, wenn man die Zahlen nimmt, die bei dem Anfangsdruck 10^6 mm gehören: $\pm$ 0,25 H_2O.

[2]) Die beste Methode also, um den Umschlagspunkt zu erniedrigen und eine hohe $A\alpha$-Kurve zu bekommen, ist eine Entwässerung des gepreßten und frischen Gels bei möglichst niedrigem Druck. Dann wird die Kurve $A\alpha\beta\downarrow$ sehr kurz.

entsprechend kürzer. Der Kurventeil $A_1\alpha$ ist bei den Versuchen der ersten Serie (das frische Gel) von der ersten bis zweiten Größe. Übrigens entspricht die Lage der Punkte O_1, O_2, O_3, und der Lauf der Kurven $Z\beta\uparrow$ und $Z\gamma\downarrow$ (also die Kurvenfigur OO_1O_2O) der Lage des Umschlagspunktes in Übereinstimmung mit den Schlüssen auf S. 221.

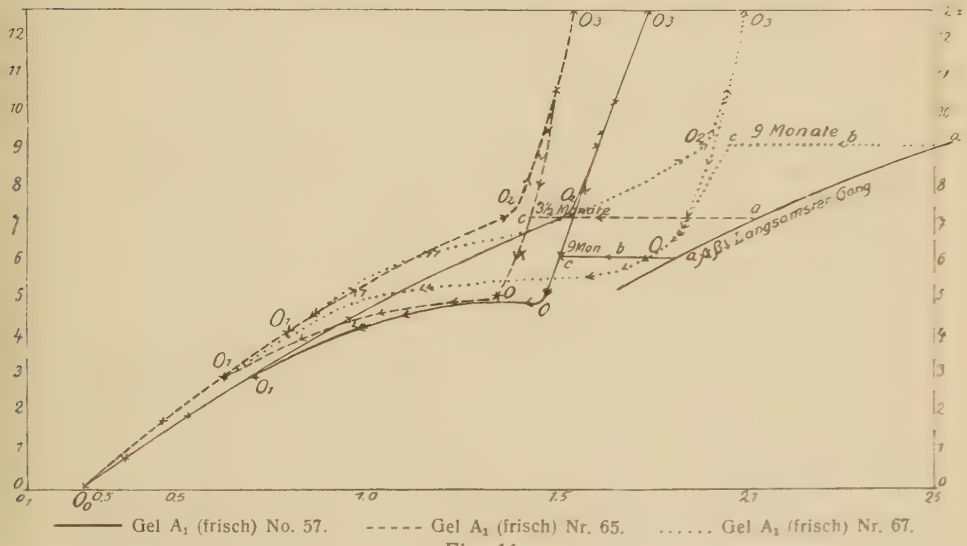
Es läßt sich hieraus ableiten, daß die schnellere Entwässerung:

1. die Werte des Wassergehaltes auf $A\beta\downarrow$ erniedrigt, verglichen mit dem Gehalt nach langsamer Entwässerung bei denselben Drucken, und daß sie also die Abnahme des Bindungsvermögens für dieses Wasser befördert;

2. daß sie dagegen das Auftreten des Umschlagspunktes eher verzögert als befördert und das Bindungsvermögen für das mizellare Wasser auf der Kurve $A\alpha\downarrow$ nicht abschwächt.

4. Einfluß der Zeit.

Um diesem Einfluß nachzuspüren, war es zunächst nötig, zu untersuchen, was geschah, wenn das Gel während einer langen Zeit



Gel A_1 (frisch) No. 57. ----- Gel A_1 (frisch) Nr. 65. ..... Gel A_1 (frisch) Nr. 67.

Fig. 11.

einem gewissen konstanten Dampfdrucke ausgesetzt wurde, bevor der Umschlag stattgefunden hatte, und also noch auf der Kurve $A\beta\downarrow$ verweilte. Es mußte sich dann herausstellen, ob überhaupt ein Gleichgewicht auf der Kurve $A\beta\downarrow$ nach längerer Zeit erreichbar

sei, und welche Gestalt die Kurven $A\alpha\beta$, $A\alpha$ und die Z-Kurven dann bekämen[1]).

Es ergibt sich aus den Versuchen (Tabelle X–XII), daß, nachdem ein angenähertes Gleichgewicht erhalten ist, noch ein, jedoch mit der Zeit stark abnehmender Verlust stattfindet. Bei den Versuchen, in denen die Entwässerung mit dem schnellsten Gang stattgefunden hat, nimmt dieser Verlust in den ersten 4 Monaten regelmäßig ab. Bei den Versuchen, in denen die Entwässerung mit langsamem Gang stattgefunden hat, dauert die regelmäßige Abnahme länger, etwa 8 Monate. In den folgenden Monaten ist der sehr geringe Verlust unregelmäßiger, ausgenommen Gel A_2, Nr. 89 und A_{10}, Nr. 80 und 81.

Der Verlust betrug nach den sehr gut übereinstimmenden Zahlen der Tabelle XI:

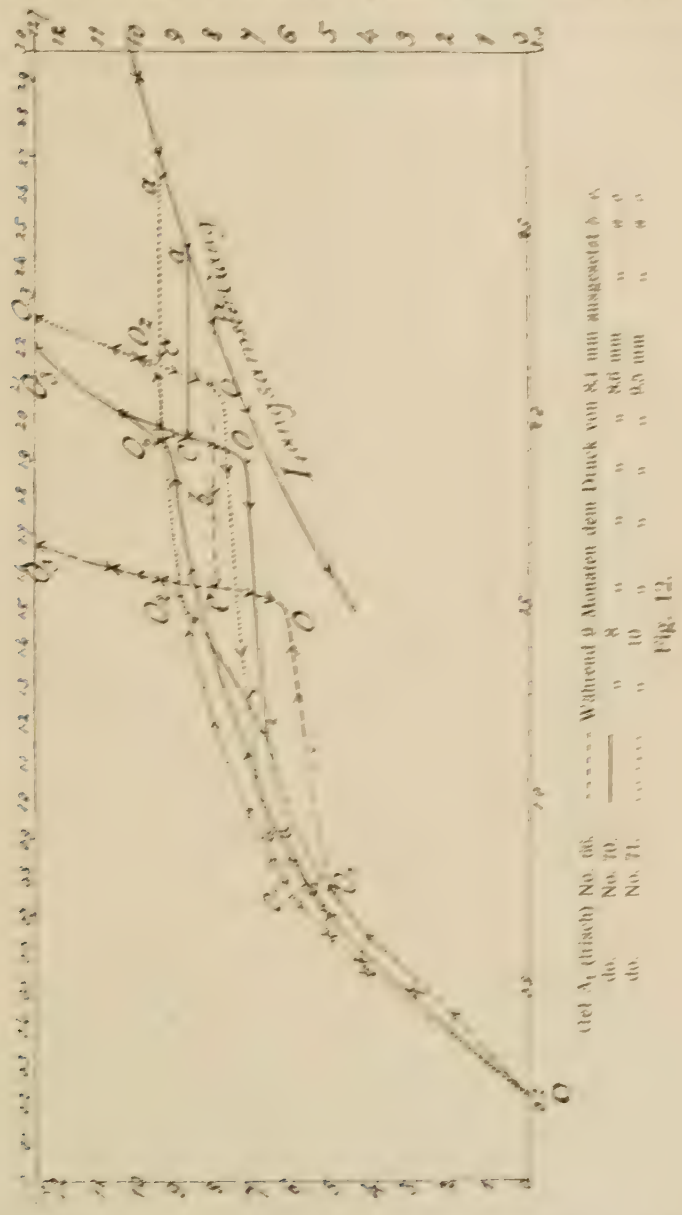
	Millimeter	nach 2 Monaten H_2O	nach 1 Jahr H_2O	nach $1\frac{1}{2}$ Jahr H_2O	nach $2\frac{1}{2}$ Jahren H_2O
Nach s. E. G.*)	6–9	$\pm$0,1–0,2	$\pm$0,15–0,28	$\pm$0,15–0,3	
„ „	10	0,2	0,4		0,45–0,55
„ l. E. G.**)	7–12	0,25–0,3	+0,4–0,48	+0,43–0,55	

* Nach schnellem Entwässerungsgang.
** Nach langsamem Entwässerungsgang.

also im ganzen 0,3 (schnellem Entwässerungsgang) bis 0,55 Mol. H_2O (langsamem Entwässerungsgang) nach $1\frac{1}{2}$ Jahren. Nur bei 3 Versuchen ist die Zeit ausgedehnt bis zu 2 und 3 Jahren, bei hohen Drucken von 12^5, 11^6, 10^6 mm. Im letzten Jahre war der Verlust sehr

[1]) Zu den Versuchen wurden benutzt:
Gel A_1, gepreßt, frisch mit $\pm 17 H_2O$ (5. Bereitung), Nr. 64–71.
Gel A_2, gepreßt, 5 Monate alt, mit $20 H_2O$ (4. Bereitung), Nr. 59–63.
Gel A_3, gepreßt, 1 Jahr alt, mit 3 und $4{,}6 H_2O$ (1. Bereitung), Nr. 43, 44.
Gel A_5, 10 Monate alt, mit $\pm 50 H_2O$, Nr. 83, 84.
Gel A_7, frisch, mit $22{,}7 H_2O$, Nr. 89.
Die Dampfdrucke wechselten zwischen 0 und 12 mm. In 13 Versuchen wurde das Gel sogleich dem Versuchsdruck ausgesetzt. In 3 Versuchen, wo der Versuchsdruck 7^5, 8^6 und 9^6 mm betrug, wurde das Gel vorher bei den höheren Drucken allmählich zum angenäherten Gleichgewicht entwässert, bevor er dem Versuchsdruck ausgesetzt wurde.
Von 3 Versuchen sind alle Wägungen mitgeteilt in Tabelle X; die übrigen ergaben ähnliche Verlustzahlen, weshalb ich die ausführliche Mitteilung unterlasse; die Versuche nach 2, 4, 8, 10, 12 Monaten, 1–3 Jahren sind zusammengestellt in Tabelle XI.

klein oder Null. Es läßt sich also annehmen, daß, wenn auch der Verlust nicht aufhört, er doch nach 2 Jahren verschwindend klein sein wird.



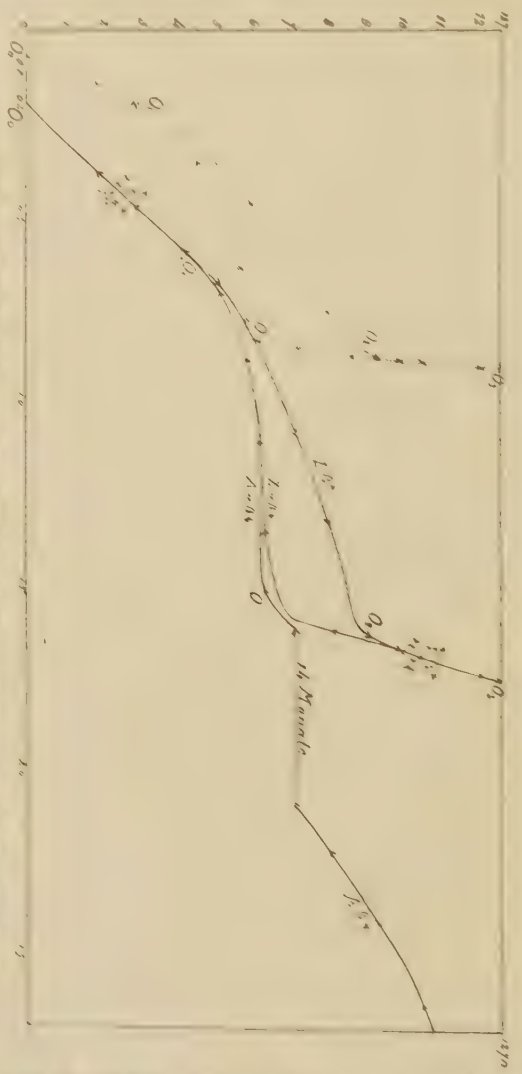
Gel A, frisch No. 68. ------ Während 9 Monaten dem Druck von 84 mm ausgesetzt
do. No. 70. —— " 8 " " " " 86 mm " "
do. No. 71. ..... " 10 " " " " 85 mm " "

Fig. 12.

Was die Differenz zwischen dem Verluste nach schnellem und langsamem Entwässerungsgang anbetrifft, so wurde schon auf S. 244

Anm., mitgeteilt, daß diese mit der in allen Entwässerungsversuchen erhaltenen übereinstimmt.

Die Gele wurden nach der langen Behandlung (3 Monate bis



Gel A_1 (frisch) No. 69 langsam entwässert bis zur Dampfspannung von 72 mm und sodann während 14 Monaten unter diesem Druck verblieben. Die Kurven $A_1 \downarrow$, $Z_1 \uparrow$ und $Z_1 \downarrow$. Derselbe nach kurzem Glühen.

Fig. 13.

1½ Jahr) weiter auf die übliche Weise entwassert, wieder gewässert und wieder entwassert. Gleichgewicht auf der Kurve $A_1 3_\downarrow$ war jetzt rasch zu erhalten.[1]) Dieselben Kurvenfiguren wurden wie früher er-

[1]) Das Gewicht blieb 1 – 2 Tage konstant. Länger wurde die Aussetzung nicht fortgesetzt.

halten, wie Fig. 11, 12, 13 (auch die punktierte Kurve Fig. 4) anschaulich machen. Zur Orientierung ist die Kurve $A\beta$ des langsamsten Ganges zugefügt. Die Punkte a in derselben entsprechen also dem Gehalt, der bei diesem Gang unter dem Versuchsdruck erhalten ist (sie sind der Tabelle IV entnommen oder in besonderen Versuchen bestimmt); die Punkte b betreffen den Gehalt nach schnellem Entwässerungsgang; die Punkte c den erhaltenen Gehalt nach langer Aussetzung einen konstanten Druck. Die horizontale Linie abc ist also der Verlust bei langer Aussetzung nach langsamem Entwässerungsgang. Die Linie bc dasselbe nach schnellem Entwässerungsgang.[1]) Die Punkte O, O_1, O_2, O_3 haben die bekannte Bedeutung.

Wird von einem Punkte der Linie abc die Wiederwässerung angefangen, dann wird wieder eine gewöhnliche $A\gamma\uparrow\downarrow$-Kurve durchlaufen. Ich habe drei solche Kurven bestimmt (s. Fig. 18, S. 272).

Der Verlust bei der Fortsetzung der Entwässerung bis zum Umschlagspunkte ist jetzt gering geworden, daher wird die Kurve $A\beta\downarrow$ viel steiler. Hat die lange Behandlung mit dem niedrigen Druck von 6—7 mm stattgefunden (Nr. 59, 60, 64, 65, Fig. 11 und 12), dann ist die Kurve $A\alpha\beta$ bedeutend kürzer geworden, wie schon früher bei den Gels 12, 13, 14 nach schnellem Entwässerungsgang gefunden war. Die Größe der Kurve $A\alpha\downarrow$ entspricht dem Drucke des Umschlagspunktes auf die stets beobachtete Weise. Je früher also der Umschlag eintritt, um so niedriger ist die Größe von α (s. Tabelle XII).

Der Umschlagspunkt, in dem die Kurven $A\beta\downarrow$ und $A\alpha\downarrow$ sich schneiden, bleibt in allen Fällen bestehen, und der Lauf der Kurven $A\alpha$, $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ stimmt mit dem früher gefundenen überein. Die Kurven $A\alpha$ und $Z\gamma$ sind umkehrbar. Vom Punkte O aus sind die Kurven $A\alpha\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$ nur umkehrbar in der Reihenfolge von O, O_1, O_2, O_3, O[2]).

---

[1]) Die bei verschiedenen Drucken in gleichen (sehr langen) Zeiten erreichten Punkte c können selbstverständlich nicht von ein und demselben Gel erhalten werden; für jeden Druck ist eine besondere Portion nötig. Die erreichten Punkte c liegen ungefähr in einer Kurve, die für jeden Punkt eine Differenz von 0,5—0,3 H_2O mit der Kurve $A\beta\downarrow$ (langsamer Entwässerungsgang) besitzt und also einer Kurve $Z\beta\downarrow$ sehr nahe kommen.

[2]) Für die Richtigkeit dieser Sätze, wie auch für die Genauigkeit der Versuche spricht die Beobachtung, daß $Z\gamma\downarrow$ in 6 Versuchen (Nr. 65, 59, 70, 66, 71, 81) genau oder fast genau wieder durch den Punkt c ging (den Endpunkt der langen Aussetzung), und in 4 Versuchen (Nr. 35, 62, 67, 69) durch einen nur wenig links davon gelegenen Punkt. Auch die Umschlagspunkte O von $A\downarrow$ und von $Z\downarrow$ liegen nahe aneinander oder fallen fast

Wenn (wie bei Nr. 59, 65 Fig. 11 und bei Nr. 64, 66) der Umschlag spät auftritt, bei einem Gehalt von 1,4 — 1,2 H_2O, so daß $A\alpha\beta$ sehr kurz wird, dann wird auch die Kurvenfigur OO_1O_2O verengt. Es entsprechen die Endpunkte O_1 und O_2 einem niedrigeren Gehalt in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen (Fig. 5).

Aus alledem folgt, daß der Verlust, welcher sonst zwischen einem Punkte a von $A\beta\downarrow$ und dem Punkte O — also bei abnehmenden Drucken — in kurzer Zeit stattfindet, in einer sehr langen Zeit bei dem höheren Druck (im Punkte a) stattfinden kann. Selbst ein Teil des Verlustes $\alpha\beta$ kann dazukommen.

Weil jedoch dieser Verlust noch vor dem Umschlag stattfindet, so muß er nicht umkehrbar sein. Das wird auch durch die Versuche bestätigt; $A\alpha\beta$ wird abgekürzt und die Kurvenfigur OO_1O_2O viel enger, weil der Punkt O jetzt nach links verschoben ist.

Es wird also möglich sein, durch lange Aussetzung eines frischen Gels A_1 einem niedrigen Druck (z. B. 5 mm), die Kurvenfigur OO_1O_2O fast verschwinden zu lassen, so daß auch $Z\beta\uparrow$ fast verschwindet und nur $A\alpha$ und eine $Z\gamma$-Kurve übrigbleiben. Auf der schematischen Figur 10 stellt die rechtsgezeichnete Kurve b diesen äußersten Fall vor.

Nach der Erforschung der Erscheinungen, die stattfinden, wenn das Gel eine lange Zeit unter Dampfdrucken verweilt, die kleiner als 12 mm sind, muß noch der Modifizierung des Gels nachgespürt werden für den Fall, daß das Gel mit seinem eingeschlossenen Wasser bei — 15° aufbewahrt wird und also unter dem Drucke des gesättigten Wasserdampfes verbleibt.

Weil jedoch die Bereitung des Gels und der Gang der Entwässerung einen bedeutenden Einfluß auf den Umschlagspunkt und damit auf den Wassergehalt der Kurve $A\alpha$ ausüben, so hält es schwer, den Einfluß der Zeit (wenn das Gel älter wird) von den übrigen Einflüssen zu trennen. Nur Gele von derselben Bereitung, mit großem Wassergehalt aufbewahrt, die denselben Entwässerungsgang erfahren haben, sind zu diesem Zweck vergleichbar.

Die Vergleichung läßt sich mittels der Tabelle IX und Fig. 5 machen; dabei sind die früheren Figuren zu betrachten, welche die Kurven eines 2½ Jahre alten Gels (2. Bereitung) Nr. 52[1]) und eines

zusammen. Ähnliches gilt von den Kurven $A\alpha\beta$ und $Z\alpha\beta$. Die Differenzen im Wassergehalt bei gleichem Druck betrugen nur 0,03 — 0,05 H_2O bei Nr. 62; bei Nr. 70 fast 0,00.

[1]) Das Muster desselben Gels Nr. 53 gab ähnliche Kurven — sowie auch Nr. 50 und 51.

$3^1/_2$ Jahre alten Gels (1. Bereitung) Nr. 43 enthalten. Das erste ist noch mehr zurückgegangen als das zweite. Die Änderung durch die Zeit ist nicht streng proportional dem Alter, wenn nicht alle Umstände genau dieselben sind. In der Tabelle XI sind darum die Gele derselben Bereitung untereinander gestellt.[1])

Die Tabelle lehrt, daß das Älterwerden des Gels unter gesättigtem Wasserdampf bei 15° im allgemeinen einen früheren Umschlag und eine niedrigere α-Kurve hervorbringt. Das kommt am deutlichsten zum Vorschein, wenn man das frische Gel A_1 mit einem 2—3 Jahre alten vergleicht (Fig. 5). Bei allen Gelen (A_1 bis A_7) findet dieser Zurückgang des Wasserverbindungsvermögens statt; bei A_1 erst nach längerer, bei A_7 nach kürzerer Zeit. Bei einem Alter von 2—3 Jahren nähert sich der Lauf der Kurven $A_1\alpha\beta$ und α demjenigen von A_7 (frisch), Fig. 1 und 5, wie schon in VI 2 erörtert ist. Es besteht jedoch keine strenge Proportionalität zwischen dem Alter und diesem Zurückgang.

Die übrigen Faktoren, welche das Gel modifizieren, verdecken dasselbe, namentlich bei den Gelen A_1,[2]) die bei den verschiedenen Darstellungsweisen schon vom Anfange an einen Unterschied im Umschlagspunkte zeigten. Überdies ist der Einfluß des schnelleren oder langsameren Entwässerungsganges im ersten Jahre stärker als der Einfluß des Alters.

So viel steht fest, daß die Abschwächung des Bindungsvermögens für das mizellare Wasser durch die Zeit schon im Gel hervorgebracht wird, während es noch viel Wasser eingeschlossen hält und unter gesättigtem Wasserdampf (12,67 mm) verbleibt. Ob es mit einer größeren oder kleineren Menge eingeschlossenen Wassers aufbewahrt wird (100—20 H_2O), macht keinen merkbaren Unterschied.

Aus den Ergebnissen der Tabellen IX—XII läßt sich nun das Folgende über die Umstände ableiten, unter welchen der Einfluß der

---

[1]) Es müssen also nur zwei Variabeln in Betracht gezogen werden: das Alter und der Anfangsdruck der Entwässerung. Ist dieser letzte derselbe (oder nur wenig verschieden), dann ist das Alter die einzige Variable. Dieser Fall trifft in der Tabelle für A_1 der 3. Bereitung zu; zum Teil auch für A_1 der 2. und der 1. Bereitung. Beim Alter muß noch in Betracht gezogen werden, daß die Entwässerung unter einem höheren Anfangsdruck noch eine bedeutende Zeit erfordert, welche den Zeiteinfluß erhöht.

[2]) So ist A_1 (2. Bereitung) nach 2—$2^1/_2$ Jahren mehr zurückgegangen als A_1 (1. Bereitung) nach $3^1/_2$ Jahren. Das Gel A_1 (4. Bereitung) war nach 7 Monaten noch sehr wenig zurückgegangen.

Zeit sich am meisten geltend macht. Dazu dient besonders die Tabelle XII, wo die Versuche nach dem Druck und Gehalt des Umschlagspunktes geordnet sind.

Wenn das Gel mit eingeschlossenem Wasser älter wird, unter 12,67 mm Druck, dann schreitet die Zeitwirkung langsam fort. Ebenso wenn das Gel bei Drucken von 12—10 mm mit einem Gehalt von 6- 3H.O lange Zeit unter diesen Drucken verbleibt. Für niedrige Drucke, wenn das frische Gel nach schnellem Entwässerungsgang einen Wassergehalt unter 2 Mol. H_2O besitzt, ergibt es sich aus Tabelle XII, daß die Zahlen des Umschlagspunktes und der Größe von Aa (5. und 6. Spalte) sich in der ersten Stelle nach diesem Gehalt und dem Druck der langen Aussetzung ordnen; in der zweiten Stelle nach der Zeit. Da diese Zahlen den Fortgang der Modifikation gewissermaßen messen, wenn der Entwässerungsgang derselbe ist, so folgt daraus, daß nach schnellem Entwässerungsgang der Zeiteinfluß um so geringer ist, je nachdem der Wassergehalt des Gels (vor dem Umschlag) kleiner ist und dieser Gehalt durch schnellere Entwässerung erreicht ist. Wenn dagegen das Gel erst bei höheren Drucken, also langsam entwässert ist, bevor es einem konstanten Druck (z. B. 7—9 mm) während einer langen Zeit ausgesetzt wird, dann macht sich der Einfluß der Zeit viel mehr bemerkbar (siehe die drei letzten Versuche auf Tabelle XII und noch andere). Daß hier nicht die langsame Entwässerung, die 1 Monat dauerte, sondern die Zeit der Aussetzung den Erfolg hervorgebracht hat, lehrt die Vergleichung dieser Versuche mit den früheren, wo das frische Gel ebenso langsam entwässert wurde (unter abnehmenden Drucken jedesmal bis zum angenäherten Gleichgewicht), jedoch nicht eine lange Zeit unter einem konstanten Drucke verblieb.

Langsamer Entwässerungsgang — Anfangsdruck 12—10^6 mm.

	Gel	Konstanter Druck von mm	Konstanter Druck während der Zeit von	Umschlagspunkt bei Druck mm	Umschlagspunkt bei Gehalt Mol. H_2O	Größe von Aa Mol. H_2O
Nr. 7—11, 20, 22	A_1 (frisch)	—	—	4,4—5	$\pm$1,5	2.—4.
Nr. 69	A_1 „	7^2	15 Monate	6,2	1,6	5.
Nr. 70	A_1 „	8^2	8 „	7,3	1,9	5.
Nr. 71	A_1 „	9^5	9 „	8	$\pm$2,0	6.—7.

Aus alledem läßt sich ableiten: 1. daß die Wirkung der Zeit, welche eine Abnahme des Bindungsvermögens für mizellares Wasser hervorbringt — weshalb die Gele A_1, A_3, A_5 sich dem Gel A_7 nähern

und A_7 noch weiter zurückgeht — sich am meisten fühlbar macht, wenn das Gel noch über $2H_2O$ Wasser enthält; 2. daß es besonders in dem Stadium, in welchem es langsam entwässert wird, bei einem Gehalt von $\pm 8—2H_2O$ für den Zeiteinfluß empfänglich gemacht wird.[1])

Bei dem weiteren Entwässern (nach dem Umschlag) und nachdem das Gel bis $\pm 0{,}2H_2O$ entwässert ist, hört die Zeitwirkung nicht ganz auf. Denn obgleich der Kurvenlauf: $\downarrow (OO_1O_2)$, dann $\uparrow (O_1O_2O_3)$, zurück $\downarrow (O_3O)$ mehrmals hintereinander zu verwirklichen ist, so wurde doch oft beobachtet, daß die Kurven[2]) etwas zurückgehen — daß also das Bindungsvermögen mit der Zeit noch abnimmt.

Die zwei oben beschriebenen äußersten oder Grenzfälle lassen sich jetzt noch besser übersehen.

Wenn ein Gel A_7 (vor der Entwässerung) der Zeitwirkung lange ausgesetzt und nachher entwässert wird usw., dann nähert sich die Kurvenfigur schließlich einer einzelnen umkehrbaren Kurve, wie sie auf der schematischen Figur 10 (a) gezeichnet ist. Das Bindungs- oder Absorptionsvermögen ist in der Weise verringert, daß nur bei höheren Drucken viel Wasser festgehalten und auch wieder absorbiert wird. Bei meinen Versuchen fand diese letzte Menge ihre Grenze bei $\pm 4H_2O$.

Für die Gele A_1 usw. bedarf es dazu einer noch viel längeren Zeitwirkung.

Der zweite Grenzfall ist der folgende: Wenn ein frisches Gel A_1

[1]) In Übereinstimmung damit ist das Ergebnis der Versuche Nr. 7—11 und 10—22. Sie betreffen dasselbe frische Gel A_1 (4. Bereitung). Obgleich dabei langsam entwässert wurde (bei jedem Druck bis zum angenäherten Gleichgewicht), war die Entwässerungszeit unter den von 12^5—10^6 bis zu 8 mm abnehmenden Drucken eine verschiedene. Je nachdem die Zeit länger war, gingen auch der Umschlagspunkt und die Größe von $A\alpha$ zurück, wie die folgende Tabelle zeigt.

Gel A_1	Zeit der Entwässerung unter den von 12^5—10^6 mm bis zu 8^1 mm abnehmenden Drucken	Druck beim Punkte O	Größe von α	Abnahme des Gehalts
Nr. 11, 20	$^1/_2$—1 Monat	4,9 mm	2.	20—40 H_2O bis $\pm$ 2,2 H_2O
Nr. 10, 21, 22	1—1 $^1/_2$ „	5,2 mm	2.—3.	
Nr. 19, 9, 8, 7	2—3 „	5,5—6,2 mm	3.—4.	

[2]) Namentlich beim Umschlagspunkt und der Kurve $Z\alpha\beta\downarrow$.

gleich unter einen niedrigen Druck (z. B. 5 mm) gebracht[1]) und der Zeitwirkung lange ausgesetzt und darauf weiter entwässert wird usw., dann nähert die Kurvenfigur sich der auf der schematischen Figur rechts gezeichneten Linie b. In dieser Linie fallen O, O_1 und O_2 zusammen; es bleibt nur eine umkehrbare Kurve A_1 und eine sehr steile umkehrbare Kurve $Z\gamma$ übrig. Bei niederen Drucken (d. h. unter dem Druck der langen Aussetzung) wird eine Menge Wasser gebunden oder absorbiert, die nicht so sehr (wie im ersten Grenzfall) von den Werten absteht, welche in dem Falle erhalten werden, in dem die Zeitwirkung nicht stattfindet. Dagegen ist die auf $Z\gamma$ aufgenommene Menge Wasser (also unter Drucken höher als der Druck der langen Aussetzung) gering; $Z\gamma$ nähert sich einer vertikalen Linie und ist also im Verschwinden begriffen.

In beiden Fällen bewirkt die Zeit, daß die zweite Koagulation in O ein Minimum wird. Die Zeit bringt eine fortschreitende Trennung zwischen Gel und Wasser hervor, im ersten Fall besonders für das bei niederen Drucken gebundene, im zweiten Fall für das bei höheren Drucken gebundene Wasser.

5. Labilität in den vorhergehenden Erscheinungen.

Die Wirkungen der verschiedenen Faktoren, welche eine Modifikation des Gels hervorbringen, sind mit Sicherheit konstatiert; jedoch es blieb bei der Bestimmung der Beträge eine gewisse Ungenauigkeit übrig. Der Einfluß der Bereitung war nicht streng proportional der Lösungskonzentration, aus welcher das Gel koaguliert war; der Umschlag trat, unter übrigens gleichen Umständen, nicht immer am selben Punkte auf. Dieser wechselte um einige zehntel Millimeter (in einzelnen Fällen um ein ganzes Millimeter).[2]) Die Größen von α waren nicht streng proportional dem Druck und Gehalt von O. Der Einfluß der Zeit war nicht genau proportional dem Alter des Gels; er war unregelmäßig und überdies abhängig von der

---

[1]) Das Gel muß selbstverständlich einen Umschlagspunkt unter 5 mm besitzen.

[2]) Ich kann verschiedene Beispiele geben. Nr. 7 und Nr. 19 von A_1 waren, beide von derselben (4.) Bereitung, ganz frisch in Behandlung genommen und hatten denselben Gang durchgemacht. Der einzige Unterschied war, daß die Entwässerung von Nr. 7 angefangen wurde bei dem Gehalt von $129 H_2O$ und von Nr. 19 bei $18{,}8 H_2O$ (weil er vorher ausgepreßt war). Die Gehalte, bestimmt bei 12^2—10,6—10—9,5—9,1—8^7—8,1—

Entwässerungsgeschwindigkeit. Es ist noch nicht genau festgestellt, bei welchem Wassergehalt dieser Einfluß am meisten wirksam war.

Es muß also eine gewisse Labilität in den Erscheinungen angenommen werden. Diese zeigte sich am deutlichsten bei der Erscheinung der Umsetzung im Bau, welche ich Umschlag nenne; sie kann bisweilen unter konstantem Druck einige Zeit ausbleiben und sich langsam über den Gelklumpen ausbreiten. Man vergleiche damit das auf Seite 217 Gesagte, und die Angabe von J. Duclaux. Diese Labilität in den Erscheinungen ist nun eben ein Merkmal des kolloiden Zustandes. Sie beweist, daß noch unbekannte Faktoren bei der Modifikation mitspielen.

6. Einfluß der Erhitzung.

Es ist zu erwarten, daß das getrocknete Gel durch Erhitzung noch weitere Modifikationen erleidet, wodurch das Absorptionsvermögen

6,9—6,06—6,2 mm, waren nur sehr wenig verschieden, oft ganz dieselben. Der Umschlag fand statt:

von Nr. 7 bei + 6 mm
„ „ 19 „ + 5,5 „ } Differenz 0,5 mm.

Nr. 43 und 44 vom selben Gel A_{11} ein Jahr alt, wurden erst an der Luft entwässert bis + 15 H_2O, dann weiter entwässert (angenähertes Gleichgewicht) bis zu 10⁶ und 11⁵ mm, und lange aufbewahrt:

	Entwässert	Aufbewahrt 2½ Jahre
Nr. 43	unter 11⁵ und 10⁶ min	unter 10⁶ mm Gehalt − 3 H_2O
Nr. 44	unter 12⁵, 11,9, 11⁶ min	unter 11⁶ mm Gehalt + 4,5 H_2O

Es ließ sich erwarten, daß sie bei weiterer Entwässerung entweder denselben Umschlagspunkt oder Nr. 44 einen etwas höheren ergeben würden. Doch trat dieser ein

bei Nr. 43 zwischen 8⁷ und 8¹ mm,
bei Nr. 44 zwischen 8¹ und 7⁷ mm.

Das beste Beispiel ergab das Gel A_5 (2½ Monate alt), aufbewahrt mit 50,3 H_2O. Drei Proben von demselben Klumpen ergaben nach demselben Entwässerungsgang (Anfangsdruck 9 mm)

	Nr. 80	Nr. 81	Nr. 79
Umschlag bei	+ 9 mm	+ 8 mm	+ 7 mm

verringert und schließlich aufgehoben wird. Aus einer ziemlich großen Zahl Bestimmungen[1]) hebe ich die folgenden Hauptsachen hervor.

Ob die Substanz aus Stücken besteht, die sich beim Glühen erhalten haben, oder fein pulverisiert ist, macht keinen Unterschied. Eine Erhitzung auf 100° vermindert das Absorptionsvermögen noch wenig. Durch sanftes und kurzes Glühen (2 Minuten) wird das Vermögen schon bedeutend verringert; durch Glühen während 2 bis 15 Minuten und länger noch mehr und schließlich aufgehoben (siehe Fig. 14—17). Daraus folgt, daß eine Vergleichung zwischen dem ungeglühten Z und dem geglühten Z von Gelen verschiedener Bereitung, verschiedenen Alters und Entwässerungsgangs viel Unsicherheit darbietet, wenn nicht Glühtemperatur und Glühdauer genau den gleichen Wert erhalten haben. — Die Kurvensysteme $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ für die geglühten Gele verschiedener Bereitung, Alter usw. kommen vor den Figuren 14—17, 4, 13.[2]) Die Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ derselben Versuchssubstanzen, bevor sie geglüht waren, sind in den Figuren gezeichnet, wodurch die Vergleichung erleichtert wird. Man ziehe dabei in Betracht, daß die geglühten Gele dieselben sind, welche vorher den Entwässerungs- und Wiederwässerungsprozeß usw., wie oben beschrieben, durchgemacht hatten.

Die angegebenen Gleichgewichtszahlen sind alle Werte, die bei den zugehörigen Dampfspannungen konstant blieben. Sie wurden auf $Z\alpha$ und $Z\gamma$ verhältnismäßig schnell, auf $Z\beta\uparrow$ langsamer, auf $Z\alpha\beta\downarrow$ am langsamsten erhalten, wie das auch bei A und Z vor dem Glühen stattfand.

Auch der Gang der Entwässerung auf $Z\alpha\beta\downarrow$, zwischen O und O^1, ergab sich bei sorgfältiger Untersuchung als ganz derselbe, wie er vor dem Glühen stattfand und bei dem Umschlag während der Entwässerung und Wiederwässerung ausführlich beschrieben ist. Siehe Tabelle 14 für die geglühten Gele A_1, Nr. 26 und A_3, Nr. 73; damit stimmten noch überein die Gele A_1, Nr. 36, Nr. 25—29, A_5, Nr. 81.

Auf den ersten Blick läßt sich schon aus den obengenannten Figuren ersehen, daß die Kurvenformen $Z\uparrow$ und $A\downarrow$ (vor dem Glühen) nach dem Glühen sich wiederholen. Alle Modifikationen, welche das Gel durch Bereitung, Alter, Entwässerungsgang erfahren

---

[1]) Vierzig Bestimmungen bei den verschiedenen Gelen, frisch oder alt.

[2]) Übereinstimmend mit Fig. 16 wurden gefunden No. 25—29 und No. 36 bei wiederholtem kurzen Glühen.

hat, und welche die Lage von O, O_1, O_2, O_3 beeinflußt haben, machten sich auch nach dem Glühen fühlbar.

Die Punkte O, O_1, O_2 treten auf bei Dampfspannungen, die ungefähr dieselben, im allgemeinen etwas niedriger sind als vorher. Wenn also bei verschiedenen Gelen O früher oder später auf A↓ (und Z↓) aufgetreten, und dementsprechend $A\alpha\beta$ ($= Z\alpha\beta$) länger oder kürzer ist, so wiederholt sich das bei denselben Gelen nach

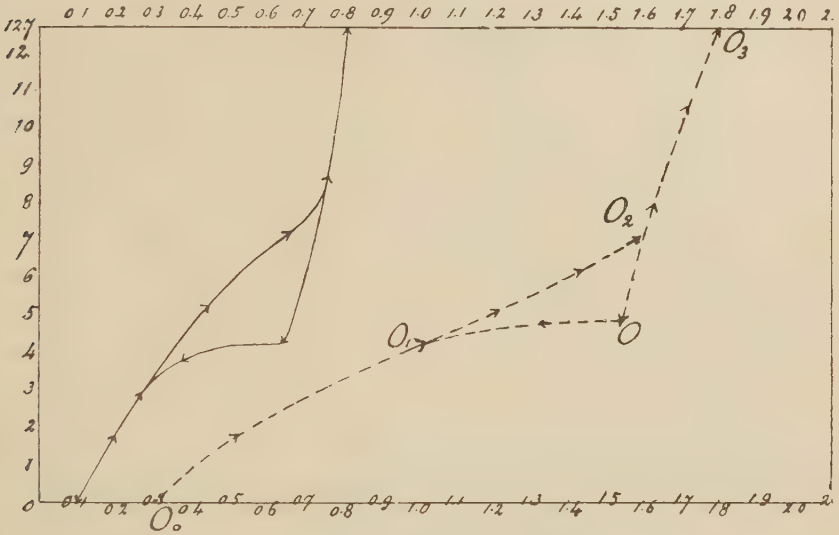


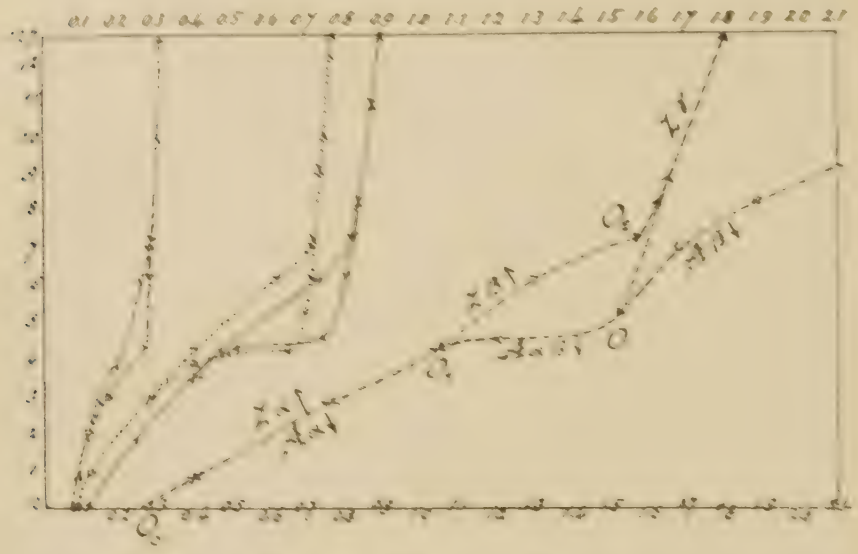
Fig. 14.

dem Glühen. (Man vergleiche dazu Fig. 14 und 15 mit Fig. 4 u. 16.) Nur sind die Kurven nach links verschoben; alle Wasserwerte sind niedriger, und zwar um so niedriger, je nachdem länger oder stärker geglüht wurde. Nach dem Glühen laufen $Z\beta$ und $Z\alpha$ also ziemlich parallel mit $Z\beta$ und $Z\alpha$ vor dem Glühen. Im selben Maße schränkt sich der zweite Prozeß (der Zyklus OO_1O_2O) mehr und mehr ein und verschwindet zuletzt. (Nr. 18, Fig. 15.)

Daß das Gel A_7 schon durch kurzes Glühen bedeutend an Absorptionsvermögen einbüßt, und es durch längeres Glühen ganz verliert, war zu erwarten. Das haben die Versuche bestätigt, wie die untenstehende Tabelle anschaulich macht.

Die Zahlen von A_7 nach starkem Glühen, von A_1 Nr. 32 nach $\frac{1}{4}$ Stde. langem Glühen (Fig. 16) zeigen das allmähliche Verschwin-

den des Absorptionsvermögens, bei A_{∞} Nr. 80, war es aufgehoben, ebenso wurde das letztere beobachtet bei A_7 (frisch), Nr. 69 und 71 nach 20 Minuten.



------ No. 16 Gel A_1 (frisch). Die Kurven A↓, Z↑ und Z↓.
——— No. 16 Gel A_1 kurz geglüht.
..... No. 16 Gel A_1 noch einmal kurz geglüht.
- . - . - No. 18 Gel A_1 (frisch). Nach der Entwässerung usw. 10 Minuten geglüht. Die Kurven Z↑ und Z↓.

Fig. 15.

Das Gel A_7 (frisch)

	Vor dem Glühen		Schwach und kurz geglüht		Stärker und länger geglüht		
	A↓		Z↓		Z↓		
Dampfspannung bei 15°	Frisch Nr. 85	1 J. alt Nr. 90	Nr. 87	Nr. 88	Nr. 87	Nr. 85	Nr. 86
			Gehalt in Mol. H_2O				
7 mm	0,8	0,5	0,1	0,1	—	—	—
8^7 mm	1,9	0,6	0,15	0,1	—	0,03	0,00
9^{44} mm	2,4	1,06	—	0,24	0,06	—	$0,00^3$
10^6 mm	3,0	2,9	0,60	0,55	—	—	0,01
Gesättigt			1,05	1,08	0,52	0,18	0,02

Eine merkwürdige Folge des Faktums, daß das kurz geglühte Gel noch die Modifikation durch Bereitung, Alter usw. bewahrt hat, ist, daß die Kurve Z↑ von einem geglühten Gel, das frisch, oder nur wenig modifiziert, entwässert war, für gleiche Dampfspannungen höhere Wasserzahlen erhält als Z↑ von einem ungeglühten, aber sehr modifizierten Gel. In der folgenden Tabelle sind die höheren Zahlen des geglühten Gels fett gedruckt.

	Nach dem Glühen				Vor dem Glühen
	Nr. 16		Nr. 29		Nr. 51
Druck mm	A_1 (frisch) (4. Bereitung)		A_1 (3 Monate alt) (3. Bereitung)		A_1 (2 Jahre alt) (2. Bereitung)
2,9	Kurven Zα↑ und Zβ↑	0,32	Kurven Zα↑ und Zβ↑	0,33	Kurven Zα↑ und Zβ↑	0,34
4,2[6]		**0,46**		0,40		0,40
5,2		—		**0,53**		0,49
6,2		**0,76**		**0,67**[7]		0,62
7,2		—		**0,91**		0,81
8,1	Kurve Zγ↑	0,83		**1,16**		0,95
8,7		—		**1,34**		**1,15**
9,2		0,84	Kurve Zγ↑	**1,47**		1,40
9,5		0,85		1,48		1,48 usw.

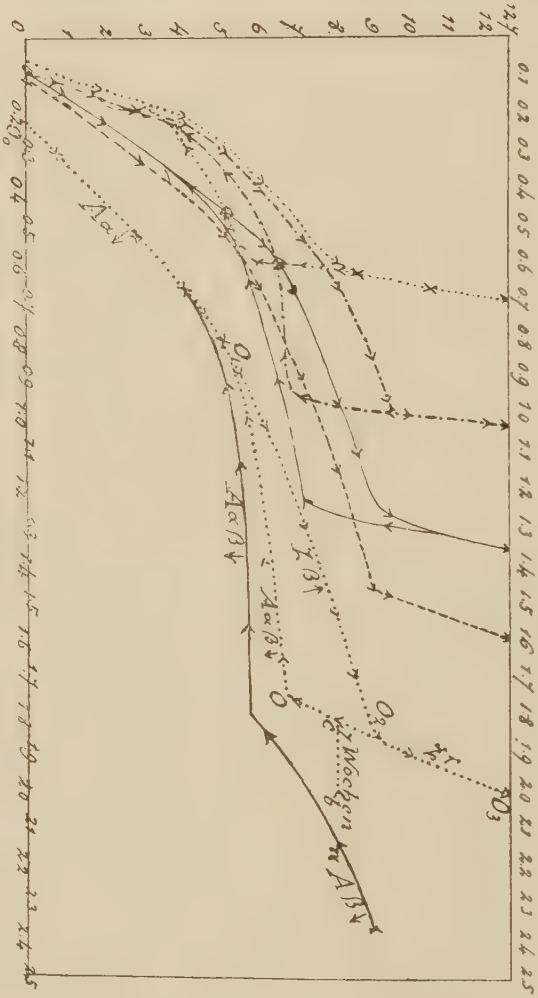
Wie das bei 15° entwässerte Gel absorbiert auch das geglühte Gel nicht (oder fast nicht) mehr Wasser aus flüssigem Wasser als aus gesättigtem Wasserdampf.[1]) Beim Eintauchen in flüssiges Wasser entweicht die in den mizellaren Interstitien absorbierte Luft in kleinen Bläschen. Wird das mit Wasser (aus flüssigem Wasser oder aus gesättigtem Wasserdampf) gesättigte Gel wieder entwässert, dann leeren sich allmählich die Interstitien und füllen sich mit Luft. Eine Abwechslung von hell und trübe wurde dabei nicht beobachtet.

Aus dem Obigen läßt sich ableiten, daß der Raum der mizellaren Interstitien abnimmt, je nachdem durch Glühen das Absorptionsvermögen verringert wird. Das geglühte Gel (Nr. 71), das aus gesättigtem Wasserdampf nichts mehr absorbierte, saugte wohl noch etwas Wasser auf, ließ jedoch keine Luftbläschen entweichen und verlor die-

[1]) Versuche wurden gemacht mit verschiedenen geglühten Gelen (Stücken), die aus gesättigtem Wasserdampf 0,8, 0,9, 1,2, 1,4 Mol. H_2O bis zur Sättigung absorbierten. Als sie wasserfrei in Wasser getaucht und nach einiger Zeit daraus genommen und oberflächlich abgetrocknet wurden, enthielten sie nur einzelne Milligramm ($< 0{,}1\,H_2O$) Wasser mehr als die oben erwähnten Mengen.

ses Wasser schon nach kurzer Zeit unter einer Dampfspannung von 12 mm.

Die Wirkung der Erhitzung bis zum Glühen tritt ziemlich scharf hervor. Das Absorptionsvermögen des Gels — sowie dasselbe bei



——— No. 37 A_1 ↓ (3 Monate alt).
. . . . . No. 35 A_1 (8 Monate alt) schnell entwässert unter 8,2 mm (Punkt b), dann 7 Wochen unter 8.2 mm Druck verblieben, dann Entwässerung usw. A_1 ↓, Z_1 ↑ und Z_1 ↓.
- - - - - - No. 24–29 A_1 nach Entwässerung usw. kurz geglüht. Nur Z ↑ ist bestimmt.
——— No. 24–29 A_1 nach zweiter kurzer Glühung.
- . - . - No. 24–29 A_1 nach dritter kurzer Glühung.
. . . . . No. 32 A_1 nach längerem Glühen (10 Minuten).

Fig. 16.

der Entwässerung im Punkte O je nach der vorhergehenden Behandlung (Bereitung, Entwässerungsgang, Alter) geworden ist — und der Raum der mizellaren Interstitien nimmt stetig ab, und wird schließlich aufgehoben. Diese Wirkung in einer Zeit, die nach Sekunden

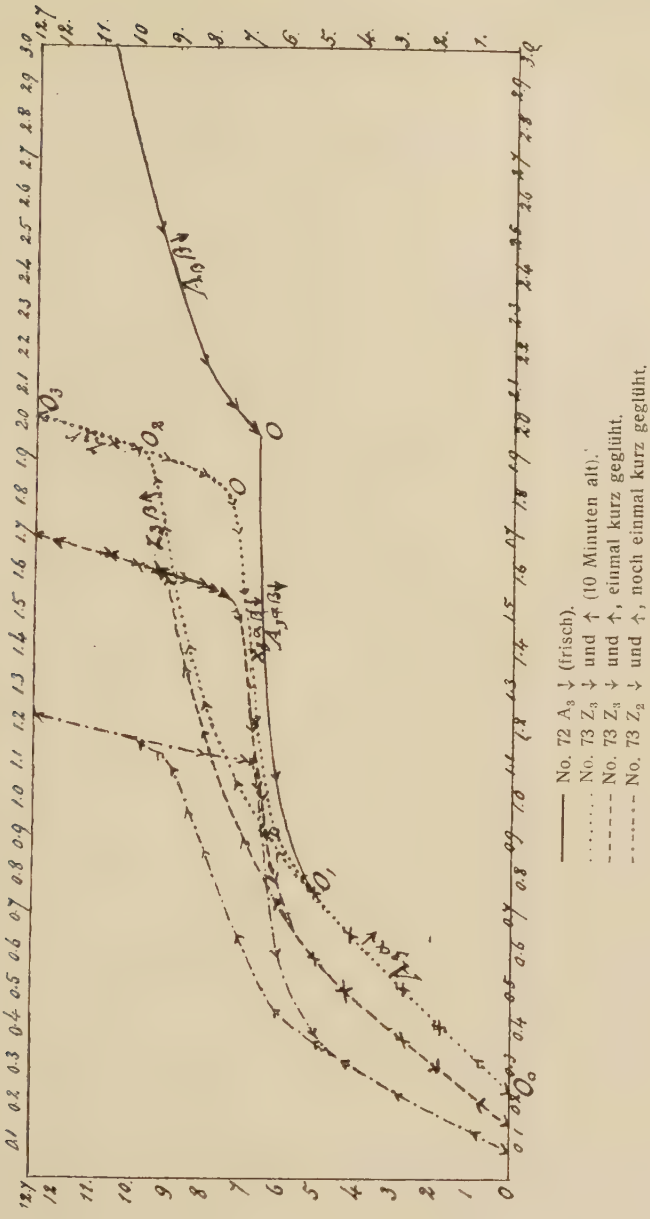


Fig. 17.

und Minuten zählt, ist derjenigen ähnlich, welche bei 15° höchst langsam (Monate und Jahre) und zunehmend langsamer stattfindet, wenn das Gel vor dem Umschlag unter niederen Drucken verbleibt.

Nach dem Umschlag ist diese Wirkung noch viel langsamer.

VII. Gele von SiO_2 auf andere Weise gebildet.

A. Vor allem kommt dafür ein Hydrogel aus der Natur in Betracht, das mit dem Gel A_1 eine große Ähnlichkeit besitzt, der sogenannte Tabaschir.[1]) Dieser uralte Name gehört einem Gel von SiO_2 an, das sich aus dem Pflanzensaft von Bambusarten (z. B. Bambusa arundo, vulgaris, stricta usw.) bildet. Er scheidet sich an den Septen der Internodien ab. Brewster (1819—1828), F. Cohn (1889) und andere haben darüber Untersuchungen angestellt. Aus der sehr interessanten Abhandlung von Cohn[2]) entnehme ich die Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Gels.

Wieviel Wasser das Gel ursprünglich enthält, ist unbekannt.[3]) Die unbeschädigten Stücke sind zylindrisch, sind also wie Abgüsse der Zentralhöhlen von Bambusinternodien. Als sie aus den von Bombay nach Europa übergeführten Röhren herausgenommen waren, enthielt der Tabaschir nach Polek noch $5\frac{1}{2}$—6 Moleküle H_2O. Er verliert an der Luft einen Teil davon (wieviel ist unbekannt). In trockener Luft verliert er bei 15° wie das Gel A_1 sein Wasser bis auf $\pm$ 0,1 Mol. H_2O und nimmt entwässert wieder 7—8 Mol. H_2O auf.

Dieser hohe Gehalt von 7—8 Mol. ist von Turner in einem schönen durchsichtigen Stück gefunden; andere Stücke ergaben viel weniger. So fanden Brewster und auch Macie wieder absorbiertes Wasser $\pm$ 3,4 Mol. H_2O, also nur die Hälfte.

Das Gel hat nach der Entwässerung noch ein großes, mit Luft gefülltes Volum Interstitien. Cohn berechnet es aus seinen Versuchen auf $\frac{3}{4}$ des ganzen Volums. Die durchsichtigen homogenen Stücke sind amorph; sie enthalten keine mikroskopisch sichtbaren Poren, keine kapillaren Räume, sondern nur mizellare Interstitien, die sich vollständig mit allerlei Flüssigkeiten ausfüllen können, und damit helldurchsichtige Massen, wie Eis oder Glas bilden.[4]) Das entwässerte Gel zeigt eine Trübung, ein Undurchsichtigwerden, wenn die Interstitien teilweise mit Luft, teilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt sind;

[1]) Der Tabaschir ist als Heilmittel seit uralten Zeiten in Indien bekannt und in der Kaiserzeit nach Rom gekommen.

[2]) Ferd. Cohn (Über Tabaschir. Beiträge zur Biologie der Pflanzen, 4, 365—407). Die Abhandlung ist mir erst vor kurzer Zeit bekannt geworden.

[3]) Die Forscher haben nicht geahnt, wie es scheint, daß der Gehalt ursprünglich viel höher gewesen ist, als sie gefunden haben. Ich habe alle Prozentzahlen auf Moleküle umgerechnet.

[4]) Über die optischen Erscheinungen und deren Anwendung auf die Erklärung der Trübung beim Umschlag, siehe unten S. 278.

also zwei Media enthalten.[1]) Bei der Absorption von Flüssigkeiten zeigen sich schöne Fluoreszenzen. Der Tabaschir absorbiert auch sehr stark Substanzen aus ihrer wässerigen Lösung, welche Eigenschaft F. Cohn benutzt hat, um künstlichen Opal, Milchopal, Hydrophan, Achat, Hyalit und allerlei Farben in denselben hervorzubringen.

Es ist klar, daß der Tabaschir sich vom Gel A_1 durch ein noch größeres Absorptionsvermögen der Mizellen und größere Interstitien unterscheidet. Bei der Erhitzung scheint er sich weniger als A_1 zu modifizieren. Doch schreibe ich es einer Differenz der Intensität und der Dauer der Erhitzung zu, daß die Beobachter die Mengen des nachher wieder absorbierten Wassers verschieden gefunden haben. Wie der Tabaschir mit dem Wassergehalt von $\frac{1}{2}$ $8H_2O$ — den er noch besitzt, wenn er aus den von Indien eingeführten Bambusröhren herausgenommen wird — sich bei der Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur verhält, läßt sich aus den Versuchen nicht ableiten.[2]) Ziehen sich dabei die Interstitien zusammen, oder entleeren sie sich ohne Zusammenziehung? Finden die Umschlagserscheinungen auf einmal oder fortwährend statt? Wenn der entwässerte und erhitzte Tabaschir wieder eine Flüssigkeit aufsaugt, entweicht die Luft aus den mizellaren (nicht kapillaren) Interstitien mit Zischen und die Masse wird wieder durchsichtig. Die Entwässerung muß bei 15° unter stetig abnehmender Dampfspannung genau untersucht werden.

Die Zusammensetzung des Pflanzensaftes, aus welchem er besteht, die Art und Weise der Koagulation usw. ist so gut wie unbekannt.

Über Hydrogele, die aus anderen Lösungen als alkalischen (mit einer Säure) erhalten werden, habe ich schon früher einige Mitteilungen veröffentlicht.[3]) Sie betreffen die Hydrogele, erhalten:

B. durch Zersetzung des Methylsilikats mit Wasser
C. „ „ „ Siliciumchlorürs mit Wasser
D. „ „ „ Siliciumfluorürs „ „

Sie besitzen wohl ein ähnliches, jedoch nicht ganz dasselbe Wasserbindungsvermögen, da sie unter denselben Umständen größere oder

[1]) Es kommen Stücke vor, die nicht durchsichtig sind und kapillare Räume zeigen. Sie sind gewiß durch die Behandlung gespalten und von ungleicher Zusammensetzung gewesen oder geworden.

[2]) Auf S. 378 von Cohns Abhandlung wird die Entwässerung beschrieben in der trocknen, warmen Zimmerluft. Der Tabaschir wird dabei ganz undurchsichtig.

[3]) Vergl. Kapitel A. dieses Buches (S. 13 u. ff.).

kleinere Mengen Wasser absorbiert halten als das aus alkalischer Lösung durch Säuren abgeschiedene Gel A. Die Substanz D entfernt sich am meisten von der Substanz A. Sie sind alle in ihrem Molarbau

Temperatur	Dampfdruck mm		A Mol. H_2O	B Mol. H_2O	C Mol. H_2O	D Mol. H_2O
15°	9,1	Entwässerung	+ 1,5	+ 2	1,5[5]	0,5
15°	0,0		+ 0,2[7]	0,3[6]	0,3	0,3
100°	0,0		0.15	0,2[8]	0,1[9]	0,2[4]
15°	Gesättigt	Wiederwässerung	1,6—4	4,2	1,8	2,2[5]
15°	„	Desgl. nach dem Glühen	sehr verschieden	0,7	0,2[5]	0,5

von A unterschieden; D. am meisten, das ein höchst voluminöses Pulver darstellt. Zu einer mehr eingehenden Vergleichung reichen die damaligen Beobachtungen nicht aus.

VIII. Gele der Kieselsäure mit anderen Flüssigkeiten.

Th. Graham hat eine Kieselsäuregallerte (Hydrogel) von 10 % SiO_2 (also $SiO_2 30H_2O$) in ein Alkogel, ein Sulfogel, Glycerogel, Azetogel usw. verwandelt; das Wasser wurde dabei durch Alkohol, Schwefelsäure, Glyzerin ersetzt, das Volum wird dabei nur wenig geändert und die Form des Klumpens bleibt erhalten. Ich beobachtete, daß das Sulfogel noch durchsichtiger wird als das Hydrogel, und ein lichtbrechendes Vermögen besaß, das fast dem der Schwefelsäure gleich war; das Alkogel war nicht so rein durchsichtig. Daß die Art und Weise, wie diese Flüssigkeit von der SiO_2 gebunden wird, vom Hydrogel nicht verschieden ist, beweist Grahams allgemeine Beobachtung, daß der Alkohol, die Schwefelsäure usw. sich um so schwieriger austreiben lassen, je nachdem die Menge geringer wird, und daß die letzten Reste nur bei höheren Temperaturen ausgetrieben werden.

Ein Acetogel erhielt ich von der Zusammensetzung: 1 Mol. SiO_2, $^1/_4$ Mol. H_2O, 21,7 Mol. $C_2H_4O_2$; dieser war aus dem Hydrogel bereitet durch Stellen des Hydrogels in eine Essigsäure von 1,062 sp. G. während drei Tagen, was fünfmal wiederholt wurde; die beiden letzten Male in einem erwärmten Raum. Die Essigsäure wurde durch Titrieren, die Kieselsäure durch Wägung des geglühten Gels bestimmt.

Ein sehr durchsichtiges Glycerogel erhielt ich durch Kochen des

Hydrogels während einer Stunde in Glyzerin (mit 50 % H_2O) und Auspressen: 1 Mol. SiO_2, 1,1 Mol. H_2O, 11,3 Mol. Glyzerin. Das Glyzerin wurde bestimmt nach der Methode von Wanklyn und Fox[1]), die Kieselsäure durch Wägung.

Eine ausführliche Untersuchung dieses Gels ist sehr erwünscht. Die Schwefelsäure, Essigsäure usw. sind unzweifelhaft auf dieselbe Weise darin gebunden wie das Wasser[2]). Auch feste Öle, flüchtige Öle können durch das entwässerte Gel absorbiert werden, wie Brewster und F. Cohn für den Tabaschir (siehe den vorigen Abschnitt) gezeigt haben. Sie bilden mit demselben eine homogene, durchscheinende Masse und füllen also alle mizellaren Interstitien aus.

IX. Absorption von Gasen und von feinverteilten Stoffen aus der Atmosphäre.

Das entwässerte Gel absorbiert nicht allein Dämpfe (von Wasser, Alkohol usw.), sondern auch Luft. Das letzte ist von Cohn für den Tabaschir nachgewiesen; dieser absorbierte ungefähr sein Volumen Luft[3]). Feine organische Stäubchen werden mitabsorbiert. Ich beobachtete, daß das Gel nach dem langwierigen Gang der Entwässerung usw. beim Glühen sich gleichmäßig bräunte, sodann verkohlte und dann langsam von der Oberfläche an bis in den innersten Kern weiß brannte. Der organische Stoff war deutlich bis in die kleinsten Teile gedrungen und gleichmäßig verteilt. Sein Gewicht war sehr gering. Das kurz und sanft geglühte Gel zeigte nach der Wiederwässerung usw. und nach dem zweiten Glühen die Erscheinung aufs neue, doch schwächer. Nach wiederholter Wiederwässerung und Glühen wurde die Erscheinung noch schwächer und blieb aus, als das Absorptionsvermögen durch das Glühen aufgehoben war. Dadurch war bewiesen, daß die organische Substanz nicht aus der ursprünglichen Kieselsäurelösung, sondern aus der Luft herstammte. Auch Joddämpfe wurden durch das Gel A aus einer jodhaltigen Atmosphäre absorbiert. Das Gel färbte sich braungelb und verlor das Jod wieder an der Luft.

Nachdem ich diese Beobachtungen gemacht hatte, wurde mir erst Cohns Abhandlung bekannt. Er erwähnt den merkwürdigen Versuch

[1]) Z. analyt. Chem. 25, 58 (1886).

[2]) Ich verdanke die Bereitung und Analysen des Azeto- und Glyzerogels meinem früheren Assistenten C. Hoitsema.

[3]) Cohn, l. c. S. 383.

von Brewster[1]): Tabaschir in Papier eingewickelt und erhitzt absorbiert die Teergase und schwebenden Kohleteilchen, färbt sich durch seine ganze Masse gleichmäßig schwarz und wird undurchsichtig. F. Cohn wiederholte diesen Versuch auf verschiedene Weise und erhielt dadurch einen künstlichen Onyx[2]).

X. Absorption von Stoffen aus Lösungen.

Wenn ein Kolloid aus einer Lösung, die noch andere Stoffe (kolloid oder kristalloid) gelöst hält, gelatiniert, dann absorbiert es auch diese teilweise in seinen Mizellen. Zweitens, wenn das reine Gel in eine Lösung von anderen Stoffen gebracht wird, absorbiert es davon einen Teil. Drittens, wenn ein entwässertes Gel in eine Lösung von anderen Stoffen gebracht wird, findet die Absorption eines Teiles dieser Stoffe sehr schnell statt. Bei diesen Absorptionen stellt sich ein Verhältnis ein zwischen dem absorbierten und dem gelöst gebliebenen Teil, der von der Endkonzentration und der Temperatur abhängig ist, wie ich das früher betont und experimentell bewiesen habe für verschiedene Kolloide (Kieselsäure, Metazinnsäure, rotes Kolloid und Mangandioxyd[3]). Diese Absorption folgt denselben Gesetzen wie die Absorption von Gasen und Flüssigkeiten durch die Gele. Einige neue Versuche über diese Absorption nebst daran geknüpften theoretischen Betrachtungen hoffe ich bald zu veröffentlichen.

XI. 1. Zusammenfassung der Resultate. — Notwendige Voraussetzungen zur Erklärung.

Eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen zu geben, d. h. ein Bild des Vorganges zu entwerfen, woraus alle diese Erscheinungen naturgemäß abgeleitet werden können, ist wohl noch nicht möglich[4]). Wie schwer diese Aufgabe ist, wird klar, wenn man alle bei der Er-

[1]) Im Jahre 1819 (Phil. Transact. London Royal Soc.).

[2]) Cohn, l. c. S. 387.

[3]) Die Absorptionsverbindungen (Landw. Vers.-Stat. 35, 69—136 (1888); besonders S. 98—104). — Der Teilungskoeffizient bei Absorptionen aus Lösungen durch feste Stoffe (Zeitschr. phys. Chem. 18, 331).

[4]) Man bedenke, daß die Eigenschaften von allerlei Kolloiden dabei in Betracht zu ziehen sind und daß auf diesem Gebiete nur unzusammenhängende und viele nicht verstandene Beobachtungen vorliegen. Außerdem hat die frühere Auffassung der Gele als chemische Verbindungen störend auf die Untersuchungen eingewirkt.

klärung notwendigen Voraussetzungen in Betracht zieht. Diese Voraussetzungen sind die Eigenschaften, die den Formelementen des Gels zugeschrieben werden müssen, um die gesamten beobachteten Erscheinungen hervorzubringen[1]).

In der folgenden Übersicht der erhaltenen Resultate sind diese Eigenschaften zusammengestellt[2]). Zum Schluß will ich betrachten, inwiefern es mir erlaubt scheint, einzelne davon unter einen theoretischen Gesichtspunkt zu bringen.

Die Formelemente des Gels, die wir Mizellen nennen können, müssen die Eigenschaft haben, allmählich aus dem flüssig-kolloiden in einen zunehmend festeren Zustand überzugehen. Das Maschenwerk oder zellenartige Gewebe dieser Mizellen muß nicht allein — wie es auch eine feine Masse von Kristallnadeln vermag[3]) — eine große Menge Wasser einschließen können, sondern auch einen Teil davon viel stärker festhalten in der Form von außermizellarem und mizellarem Imbibitionswasser (Absorptionswasser). Zwischen den Mizellen und Mizellenkomplexen müssen Räume bestehen, die Wasser enthalten können (Interstitien).

Es muß eine Anziehung bestehen zwischen den Mizellen untereinander und zwischen den Mizellen und dem dazwischen enthaltenen Wasser. Diese Mizellen müssen die Eigenschaft haben, sich zusammenzuziehen, wenn das Wasser eindampft, weil das Volum sich dabei verringert, und sich auch wieder auszudehnen, wenn Wasser durch höhere Dampfdrucke wieder eingepreßt wird. Bei dem Kieselsäuregel muß dieses Vermögen gering, bei vielen organischen Gels sehr groß sein (Seite 198). Das Anziehungsvermögen muß also bei der Entwässerung mehr oder weniger erhalten bleiben. Die Anziehung auf das

---

[1]) Es sei mir erlaubt, hier die unvergeßlichen Worte von Hertz zu wiederholen: „Das Bild muß solcher Art sein, daß die denknotwendigen Folgen dieses Bildes wieder die Bilder sind der naturnotwendigen Folgen der abgebildeten Gegenstände."

[2]) Der Leser benutze für diese kurze Zusammenstellung der Resultate besonders die schematische Figur 6 und die Fig. 1 u. 5. Die Bedeutung der Zeichen ist auf S. 203—204 zu finden.

[3]) Eine feine Masse von Kristallnadeln vermag auch eine große Menge kapillarer Flüssigkeit einzuschließen. J. Duclaux hat eine Art Koagulation bei den Nadeln von Chininsulfat beobachtet, wenn diese sich aus wässeriger Lösung durch eine gewisse Menge Ammoniaksulfat abscheiden. Ist es nicht wahrscheinlich, daß sich hier erst eine kolloide Masse abgeschieden hat, die jedoch in sehr kurzer Zeit kristalloid geworden ist? (Annales des l'Institut Pasteur 1 (1892), S. 199, 274, 369, 657).

Wasser muß derselben Art sein wie auf Alkohol, Essigsäure, feine Stoffteilchen in der Luft usw., sie muß eine Funktion des Wassergehaltes in den Mizellen selbst ein, und zwar derart, daß K in der Formel $\frac{c'}{c} = K$ keine Konstante ist. Damit muß im Einklang sein: 1. daß beim Auspressen des Wassers aus dem Gel dieses um so mehr Widerstand besitzt, je nachdem der Gehalt dabei verringert wird; 2. daß, wenn das Gel unter einer gewissen konstanten Wasserdampfspannung verbleibt, die Verdampfungsgeschwindigkeit abnimmt, je nachdem mehr Wasser verdampft ist und das Gel dem Gleichgewicht näher kommt; 3. daß die Abnahme der Wasserdampfspannung der Abnahme des Gehaltes nicht einfach proportional ist; 4. daß diese (unter 1., 2. und 3. erwähnten) Eigenschaften um so deutlicher hervortreten, je nachdem das eingeschlossene Wasser ausgepreßt oder verdampft wird, und das Gel also nur Imbibitions- oder Absorptionswasser enthält.

Die Zusammenziehung der Mizellen der Kieselsäure muß auf der Kurve $A\beta_{\searrow}$ großteuteils eine dauerhafte (nicht umkehrbare) sein, insofern nämlich, als der Wiederwasserung (von jedem Punkt von $A\beta_{\searrow}$ ausgehend) unter höheren Dampfdrucken nur eine kleine Menge Wasser wieder absorbiert wird (Kurven $A\gamma_{\nearrow}$ Fig. 6). Die Kurve $A\beta_{\searrow}$ ist also nicht umkehrbar.

Das Mizellgewebe muß weiter die Eigenschaft haben, bei einem gewissen Gehalt und Dampfdruck (in einem Punkt O)[3]), wenn es schon sehr fest geworden ist, eine Änderung zu erleiden, die den Charakter einer neuen Koagulation hat — also eine Bildung von neuen Mizellen. Dieselbe wird bemerkbar durch eine langsam stattfindende Trübung (erst blaufluoreszierend — dann glänzend weiß — opakweiß.[4]) Diese Änderung stört die Kontinuität der Entwässerungskurve. Die fortgesetzte Entwässerungskurve $A\alpha\beta$, die stetig in $A\alpha_{\searrow}$ übergeht, zeigt eine ähnliche Figur wie $A\beta_{\searrow}$ und weist auf ein schwächeres Bindungsvermögen. Das Mizellengewebe hat geänderte Eigenschaften erhalten, denn $A\alpha\beta_{\searrow}$ ist auf einem Umweg umkehrbar, und $A\alpha_{\searrow}$ ist umkehrbar ($Z\alpha_{\nwarrow} - A\alpha_{\searrow}$). Das Bindungsvermögen auf $A\alpha\beta_{\searrow}$ ist schwächer als es auf $A\beta_{\searrow}$ war, was aus der fast horizontalen Richtung derselben folgt; ebenso auf $A\alpha_{\searrow}$, weil diese keine Fortsetzung von $A\beta_{\searrow}$ ist. In jedem Punkt von $A\alpha\beta_{\searrow}$ zeigt sich zwar

[3]) Die Lage von O ist verschieden nach Darstellung, Entwässerungsgang, Alter usw. (siehe unten) und variiert demgemäß zwischen dem Gehalt von $\frac{1}{3}$ und $1{,}4 H_2O$ und zwischen dem Druck von 10 und 5 m.

eine Nachwirkung, wie es auf $A\beta\downarrow$ der Fall war — denn bei der Wiederwässerung (von jedem Punkt aus) unter höheren Dampfdrucken ist die Kurve nicht umkehrbar, sondern es wird eine Zwischenkurve $\uparrow$ durchlaufen, und von O_1 aus die Endkurve $Z\beta\uparrow$ (Fig. 6 und Figg. 1 und 4) — jedoch: alle diese Kurven kommen in O_2 zusammen. Daraus folgt, daß bei Wiederentwässerung (von O_2 aus) der Punkt O aufs neue erreicht wird, und daß der Zyklus OO_1O_2O beliebig, doch nur in dieser Reihenfolge der Buchstaben durchlaufen werden kann.[1]) Die Kurve OO_2O_3 ist umkehrbar. Bei der Entwässerung von jedem Punkte von $Z\beta\uparrow$ aus zeigt sich ebenso eine Nachwirkung, indem dann eine Zwischenkurve $\downarrow$ durchlaufen wird, die wieder höhere Gehalte bei gleicher Dampfspannung aufweist als $Z\beta\uparrow$. Aus allem diesen folgt, daß das Mizellgewebe auf $A\alpha\beta\downarrow$ eine besondere Abschwächung des Bindungsvermögens erfährt, die auf den Zwischenkurven $\uparrow$ und der Endkurve $Z\beta\uparrow$ wieder hergestellt wird.

Die in O entstandene Trübung verschwindet allmählich, sowohl wenn das Gel wieder Wasser absorbiert (unter höheren Dampfdrucken), als auch wenn es dem Punkte O sich nähert. In beiden Fällen wird es wieder opakweiß, glänzend weiß, bläulich fluoreszierend und schließlich durchscheinend wie Glas oder Eis.

Die Erscheinung des Umschlags usw. darf vielleicht nicht für eine allgemeine Erscheinung bei den Kolloiden gehalten werden. Beim Gel von Kupferoxyd beobachtete ich sie nicht. Die Entwässerungskurve setzte sich stetig fort bis zum Dampfdruck Null bei 15°, und der Wassergehalt betrug dann noch $\frac{1}{10}$ 1 H_2O. Die Kurve war umkehrbar bis zu etwa 1,5 H_2O, die Z-Kurve erreichte 4,1 H_2O.[2]).

Die obige Erscheinung der Nachwirkung auf $A\alpha\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$ (und auf den Zwischenkurven) bietet große Ähnlichkeit mit der Erscheinung der Hysteresis bei der Magnetisierung und Entmagnetisierung des Eisens, und könnte daher auch eine Hysteresis genannt werden (oben V, S. 233).

Aus dieser Hysteresis wurden einige merkwürdige Fälle abgeleitet und verwirklicht. Der merkwürdigste Fall ist, daß dadurch Wasser aus einem wasserärmeren Gel in ein wasserreicheres (übrigens derselben Bereitung usw.) übergeführt werden kann, wenn sie unter derselben

[1]) Dieselbe Richtung gilt für die kleineren Kreise, die man, von einigen Punkten der Kurve $A\alpha\beta$, $Z\beta$, $Z\gamma$ oder von den Zwischenkurven ausgehend, verwirklichen kann mittels Entwässerung oder Wiederwässerung.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 471 (1893).

Dampfspannung bis zum Gleichgewichtszustande nebeneinander verharren (oben V, S. 237).

Modifikationen des Gels. Die Modifikationen, die das Gel durch verschiedene Einwirkungen erfährt, nötigen dazu, demselben, außer den obenerwähnten, noch mehr Eigenschaften zuzulegen.

Entwässerungsgeschwindigkeit. Dieser Einfluß macht sich im ersten Stadium, nicht im zweiten fühlbar. Wieviel schneller ein Punkt der Kurve $A\beta\downarrow$ erhalten wird, wieviel niedriger deren Wassergehalt wird, ohne daß dadurch der Umschlag in O verfrüht wird, und $A\alpha$ zurückgeht, siehe Fig. 3 und Tabelle 5.

Bereitung. Daß der Mizellenbau verschieden ist, je nachdem die Koagulation aus verschiedenen Lösungen, oder Lösungen verschiedener Stärke stattgefunden hat, ist für Kolloide eine allgemeine Erscheinung. Ich beobachtete das schon bei der Alaunerde. Bei dem Hydrogel von SiO_2 ist das Absorptionsvermögen des Gels A stärker oder schwächer, je nachdem die Lösung ursprünglich verdünnter oder konzentrierter gewesen ist und die Koagulation in kürzester Zeit stattgefunden hat. Das kommt z. B. durch einen früheren Umschlag ans Licht bei A_7, und folglich durch eine schwächere Bildung auf $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha\uparrow$ $(=Z\alpha\uparrow)$; diese Kurven gehen zurück (siehe A_7 nebst A_1 auf Fig. 1).

Zeitwirkung auf ein noch nicht entwässertes Gel. Das Mizellengewebe muß die Eigenschaft haben, sich durch die Zeit (zu Monaten und Jahren gerechnet) allmählich mehr vom Wasser zu trennen, so daß das Absorptionsvermögen abgeschwächt wird. Die Gele A_1, A_3, A_5 kommen dem Zustande von A_7 allmählich näher. A_7 selbst verliert ebenso an Bindungsvermögen, denn $A\beta\downarrow$ geht zurück (was jedoch erst beim Gehalt zwischen 3—4 Mol. H_2O merkbar wird); der Umschlag tritt früher auf; $A\alpha\downarrow$ $(=Z\alpha\uparrow)$ geht zurück.[1])

Schließlich muß durch die Länge der Zeit der Endzustand erreicht werden, welcher auf der schematischen Fig. 10 als Kurve a angegeben ist. Dabei verschwindet der Umschlag O, $A\beta\downarrow$ geht kontinuierlich in $A\alpha\beta$ über, $A\alpha\downarrow$ weicht sehr weit zurück, $Z\beta\uparrow$ fällt mit $Z\alpha\beta\downarrow$ zusammen, $Z\gamma$ verschwindet fast.[2])

[1]) Siehe Fig. 5 u. Fig. 4 Gel A_5, $^3/_4$ Jahr alt.

[2]) In den Versuchen ist bei einem durch die Zeit sehr modifizierten Gel A_1 eine Wiederwässerung bis zu $\doteq 4H_2O$ (unter gesättigtem Wasserdampf) beobachtet.

Diese Abschwächung des Bindungs-Absorptionsvermögens ist zwar keine allgemeine Eigenschaft der Gele, doch kommt sie bei vielen vor. Ich habe sie bestimmt für ein während 6 Jahren unter Wasser aufbewahrten Hydrogel von Eisenoxyd[1]), wie auch bei der allmählichen Umsetzung der Zinnsäure in die sogenannte Metazinnsäure.[2]) Spring und Lucion haben sie später beobachtet beim Hydrogel des Kupferoxyds.[3])

Jedoch auch das Umgekehrte kann anfänglich stattfinden. Bei dem Hydrogel von Al_2O_3 habe ich eine Verstärkung der Bindung bemerkt, als das Gel 6 Monate unter Wasser aufbewahrt war.[4]) Spring und Lucion haben nachher beim Hydrogel CuO in der ersten Zeit eine Verstärkung, später eine Abschwächung beobachtet. Bei dem Hydrogel von SiO_2 habe ich bemerkt, daß A_1 in der ersten Zeit die Wirkung der Abschwächung nur in geringem Maße, dann mehr, später weiter abnehmend erleidet.

Einfluß der Zeit auf das teilweise entwässerte Gel unter einem konstanten Dampfdruck. Aus dem Bau des Mizellengewebes muß folgen, daß dieser Zeiteinfluß verschieden ist von dem oben beschriebenen. Der Wasserverlust setzt sich, ohne daß der Umschlag eintritt, unter dem konstanten Dampfdruck mit abnehmender Geschwindigkeit fort (Tabelle 10 und 11 und die nicht umkehrbaren, horizontalen Linien in Fig. 4, 11, 12, 13). Dieses Wasser wird bei höheren Dampfspannungen nicht wieder absorbiert; nur eine kleine Menge davon (die Kurven $A\gamma\uparrow$ und $\downarrow$ auf Fig. 18). Doch wird das Bindungs-(Absorptions-)vermögen des Gels für das noch restierende Wasser weniger geschwächt als im ersten Fall der Zeitwirkung, und zwar um so weniger, je niedriger der Dampfdruck während derselben gewesen ist. Andererseits jedoch ist die Zeitdauer des zwei-

---

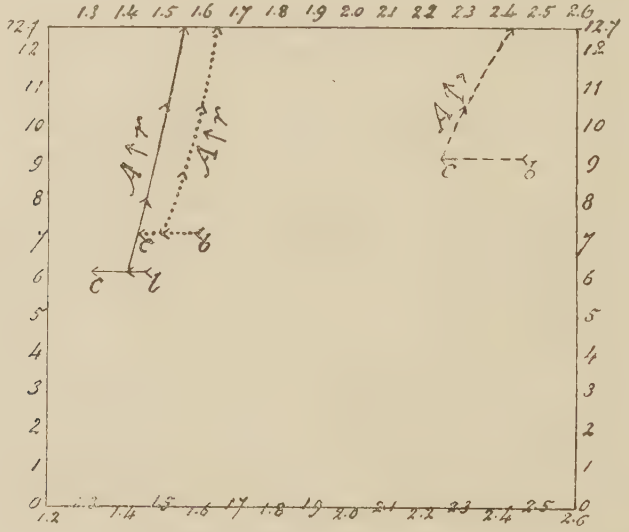
[1]) Rec. d. Trav. Chim. Pays Bas 7, 111 (1888) und Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 482 (1893).

[2]) Rec. d. Trav. Chim. Pays Bas 7, 102.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 195 (1892).

	unter gesätt. Wasserdampf bei 15° Mol. H_2O	über Schwefelsäure bei 15° Mol. H_2O	bei 100° Mol. H_2O
Frisch	4,7	1,95	1,8
6 Monate unter Wasser	5,8	2,95	2,9

ten Prozesses ($O \rightarrow O \rightarrow_1 \rightarrow O_2 \rightarrow O$) Verläuft es nun (Figg. 4, 11, 12, 13). Schließlich muß die Zeit unter einem Dampfdruck, der so niedrig wie möglich liegt[1]), einen Zustand hervorbringen, der sich dem Endfall (b) auf der Fig. 10 nähert.



No. 64
„ 65
„ 62
} während der langen Behandlung.

Fig. 18.

Einfluß der Modifikationen auf die Wiederwässerung. Das Gewebe muß die Eigenschaft besitzen: erstens, daß je höher der Umschlag durch alle diese Modifikationen eintritt, das Absorptionsvermögen bei der Wiederwässerung um so schwächer ist; jedoch zweitens, daß umgekehrt die Menge des unter höheren Dampfdrucken eingepreßten Wassers um so größer ist. Man vergleiche dazu die Z-Kurven auf Fig. 5.

Beschleunigung der obigen Zeitwirkungen. Gelöste fremde Substanzen, wie Säuren, Basen, Salze, bei der Gelbildung anwesend, können oft diesen beschleunigenden Einfluß ausüben. Eine stärkere Koagulation, d. h. eine stärkere Zusammenziehung des Mizellengewebes, ist oft dabei beobachtet. Für das blaue Kupferoxydgel ist solches durch W. Spring und Lucion nachgewiesen; die Farben-

[1]) D. h. ein Druck, wobei der Umschlag noch nicht auftritt.

änderung macht es schon anschaulich, daß ein wasserarmes schwarzes Kupferoxyd sich in kurzer Zeit bildet, wenn es unter der verdünnten Salzlösung bleibt. Das Gel A_7 verdankt auch diesem Einfluß wahrscheinlich sein geringeres Bindungsvermögen, wenigstens teilweise.

Beschleunigung der Zeitwirkung auf das entwässerte Gel durch die Temperatur. Durch Erhitzen bei 100° wird das Absorptionsvermögen schon etwas abgeschwächt, durch sanfte Glühhitze während einzelner Minuten mehr; durch längere und stärkere (15—20 Minuten) wird es ganz oder fast ganz aufgehoben. Die Wirkung kommt mit dem zweiten Fall der Zeitwirkung überein (s. oben), wie sich deutlich ergibt aus Fig. 14—17. Die Kurven von Z werden mehr und mehr nach links versetzt, und der Zyklus $O \rightarrow O_1 \rightarrow O_2 \rightarrow O$ eingeschränkt. Merkwürdig ist dabei der Fall, daß eine lange Zeitwirkung auf ein nicht entwässertes Gel das Absorptionsvermögen mehr abschwächen kann, als das kurze Glühen eines schnell entwässerten frischen Gels.

2. Über die Erklärung der Erscheinungen.

Obwohl es mir nicht gelungen ist, ein Bild zu entwerfen, das die gesamten Eigenschaften des Gels und die daraus notwendig folgenden Erscheinungen umfaßt, so scheint es mir doch erlaubt, sich einzelne in einem gewissen Zusammenhang vorzustellen.

Das Gel bildet einen graduellen Übergang von einer Flüssigkeit zu einem festen Körper, d. h. eine allmähliche Trennung einer gelösten Substanz von dem Lösungsmittel, derart, daß die erste eine Reihe von Zuständen zwischen flüssig und fest durchgeht. Im Hydrosol ist schon ein Anfang einer Trennung da, die Opalisation ist die erste sichtbare Erscheinung davon. H. Picton und S. E. Linder[1]), J. Prange[2]) selbst haben bewiesen, daß der Tyndallsche Versuch eine Abscheidung schon aufweisen kann, wenn diese Opalisation noch unsichtbar ist (bei kolloiden Lösungen von HgS, Sb_2S_3, As_2S_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2.[3])

Das Opalisieren kann so stark werden, daß schon unter dem

[1]) Journ. Chem. Soc. 61, 148 (1892).

[2]) Rec. d. Trav. Chim. Pays Bas 9, 121 (1890).

[3]) Winssinger (Recherches sur l'état colloidal 1888) erwähnt von den Hydrosolen der Sulfüre von Hg, Mo, Pt, Au, Ag, Tl, Pb, Be, Pd, Cu, Fe, Ni, Co, Cd, In, Zn: elles interceptent les rayons lumineux.

Mikroskop bei einer sehr starken Vergrößerung die Abscheidung von kleinsten Teilen beobachtet werden kann (H. Picton und S. E. Linder bei HgS, $As_2S_3\alpha$, Sb_2S_3.[1])

Daß diese Molenkomplexe in einem Hydrosol vorkommen, wird weiter dadurch bewiesen: erstens, daß sie einen geringen oder keinen osmotischen Druck ausüben[2]), zweitens, daß sie den Gefrierpunkt der Lösung und deren Dampfspannung sehr wenig oder nicht erniedrigen[3]), drittens, daß sie ein sehr niedriges Diffusionsvermögen besitzen, viertens, daß ihr elektrisches Leitungsvermögen sehr gering ist oder ganz fehlt.[4])

Die Bestimmung des Molekulargewichtes der Kolloide in ihren Lösungen hat dann auch in den meisten Fällen keinen Wert. Die erhaltenen Zahlen können nur beweisen, daß die Teilchen nicht in gewöhnlicher Lösung sind, sondern besondere flüssige Gebilde von Molekülen oder Molenkomplexen darstellen, welche den Gesetzen der in kristalloider Lösung sich befindenden Moleküle nicht gehorchen.

Die Koagulation ist eine weiter fortgeschrittene Trennung der Teilchen vom Wasser (Pektisation), wobei sie jedoch noch halbflüssig bleiben und also eine größere Beweglichkeit behalten. Wir können annehmen, daß diese halbflüssigen Kolloidteilchen sich mit Wassermolekülen zu einer zellenartigen Membran anordnen, und also eine Mizelle bilden, die eine gewisse Form hat; weiter daß diese Mizellen an gewissen Stellen zusammenhängen und eine größere Membran bilden, welche Membranen ein Maschenwerk oder Netz bilden. Die Mizellenmembranen halten mizellares Wasser gebunden; in dem Maschenwerke oder Netze der Mizellen ist das Wasser schwächer gebunden oder nur eingeschlossen. Über die Anordnung der Wasser- und Kolloidmoleküle zu einer Mizelle, und über den Zusammenhang

---

[1]) Aus Brechweinsteinlösung durch H_2S gebildet und durch Dialysieren von weinsteinsaurem Kali befreit.

[2]) W. Pfeffer 1877. — C. E. Linebarger (Sill. Journ. 43, 218 (1892). — H. T. Brown und G. H. Morris (Journ. Chem. Soc. [1889] S. 462. — J. H. Gladstone und W. Hibbert (Phil. Mag. 28, 38 (1889). — Sabanejeff, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 385 (1893) Ref.)

[3]) N. Alexandrow (Zeitschr. physik. Chem. 9, 88). — G. Tammann (Mem. Akad. Petersb. [1887] 35. — F. Krafft und Wiglow, Kolloide Seifenlösungen (Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 80 [1895]).

[4]) Konstatiert für Silber durch C. Barus und E. A. Schneider (Zeitschr. phys. Chem. 8, 278 [1891]). — Kohlrausch (Wiedem. Ann. 48, 327 [1893]).

der Mizellen zu einem Maschwerk oder Netze, läßt sich nichts Näheres und Sicheres aussagen. Dieselben machen eben das Eigentümliche in der Natur der Kolloidkörper aus, die uns noch unbekannt ist und die der Natur der Substanzen in den organischen Zellen verwandt sein muß.

Was die Entwässerung usw. des Mizellengewebes anbetrifft — nachdem das nur eingeschlossene Wasser verdampft ist — so darf man, wenn man annimmt, daß jedes Kolloidteilchen mit einer Wasserhülle umgeben ist, vielleicht davon die folgende Vorstellung entwerfen.

Wenn das Gel sich gebildet hat, ist das Wasser der Hülle vom Kolloidteilchen schärfer angezogen als die Anziehung zwischen zwei benachbarten Teilchen auf derjenigen Distanz beträgt, auf der die Teilchen durch ihre Wasserhüllen getrennt sind. Der Radius der Hüllen kann nach der Temperatur, der Verdünnung, der Zusammensetzung, der Lösung usw., die bei dem Gelatinieren obwalteten, verschieden sein. Die Schichten in der Wasserhülle des Kolloidteilchens M sind um so stärker angezogen, je nachdem die Schicht derselben Oberfläche näher liegt; die Schicht a also stärker als b, b stärker als c usw. Die Funktion, nach welcher diese Anziehung mit dem Abstande abnimmt, hängt wahrscheinlich auch von der chemischen Natur des Kolloids, sicherlich von dem Grad der Verdichtung der Moleküle in demselben ab; sie muß höheren Potenzen des Abstandes proportional sein.

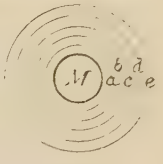


Fig 19.

Die Anziehung der Mizellen aufeinander hält das Mizellengewebe zusammen.

Wenn nun das Gel mit dem Wasserdampf im umgebenden Raum ins Gleichgewicht gekommen ist, dann hat nur die oberflächliche Schicht der Wasserhülle jedes Kolloidteilchens dieselbe Dampfspannung, wie die Gasphase in diesem Raume. Solange die Dampfspannung dieser letzteren kleiner ist, verdampft Wasser aus allen Wasserhüllen, bis eine Schicht freikommt, die dieselbe Dampfspannung besitzt. Bei Entwässerung unter einem konstanten Druck nimmt die Differenz zwischen der Dampfspannung der Oberflächenschicht und der Gasphase stetig ab; also muß auch die Geschwindigkeit des Wasserverlustes abnehmen. Bei der Entwässerung unter abnehmender Dampfspannung der Gasphase, jedesmal bis zum Gleichgewicht, kann also $K = \frac{c_2}{c_1}$ keine Konstante sein. Umgekehrt gilt dasselbe, wenn das entwässerte Gel eine gewisse Menge Wasser wieder aufnimmt, bei stetiger Zunahme der Dampfspannung der Gasphase.

Das gut bereitete Gel ist homogen, durchsichtig; die Kolloidteilchen der Mizellen sind mit den Wassermolekülen, welche die Interstitien ausfüllen, optisch verbunden (Ausdruck von Brewster). Bei der langsamen Entwässerung entstehen keine Risse, keine sichtbaren kapillaren Räume; dies ist nur der Fall, wenn durch Erwärmung oder ungleiche Entwässerung verschiedener Gelteile die Entwässerung unregelmäßig verläuft. Das Volum verringert sich gleichmäßig. Das Gel wird allmählich fester, doch bleibt es homogen und durchsichtig. Also nähern sich infolge ihrer gegenseitigen Anziehung die Kolloidteilchen und die Mizellen. (Siehe hierzu den Nachtrag vom Jahre 1910 auf S. 194.)

Bei einem Hydrogel, das keinen Umschlag erfährt (was bei der Kieselsäure wohl stattfindet), setzen sich diese Wirkungen regelmäßig fort, bis die Dampfspannung bei der Versuchstemperatur Null geworden ist. Das Gel enthält dann noch Wasser. Bei Erhöhung der Temperatur fängt die Entwässerung wieder an, das Gel bleibt jedoch noch immer homogen und durchsichtig, bis es ganz entwässert ist.

Das Hydrosol ist keine wahre Lösung, die den Gasgesetzen gehorcht. Das Gel ist ebensowenig, wie aus dem Obigen hervorgeht, eine „feste Lösung". In der Formel $K = \frac{c_2}{c_1}$ ist K nicht konstant, sondern von der Konzentration selbst abhängig. Die Entwässerungslinie (p c) ↑ und die Wiederwässerungslinie (p c) ↓ sind gekrümmte Kurven. Wenn das Gel so weit entwässert ist, daß es nur stark gebundenes Wasser enthält (Punkt O^1), und dann weiter entwässert wird, so nähert sich die Kurve einer geraden Linie, geht jedoch nicht durch den Nullpunkt; der Faktor K ist auf $A\alpha\downarrow$ nur annähernd konstant.

Das Wasser ist gebunden, nicht chemisch, sondern auf eigentümliche Weise absorbiert in den Interstitien des Kolloid-Gebildes. In diesen Interstitien spielen sich alle Wirkungen ab.[1])

Modifikationen im Gel. Die Mizellen können bei der Entwässerung ihre Eigenschaften mehr oder weniger bleibend ändern. Das ergibt sich am deutlichsten aus ihrem Verhalten während der

---

[1]) Die Frage scheint erlaubt, wann man endlich in den Handbüchern und in den Abhandlungen von Hydraten mit chemischen Formeln zu sprechen aufhören wird, bei Substanzen, die nur eingetrocknete Hydrogele sind. So begegnet man z. B. überall dem Eisenoxydhydrat mit der falschen Formel $Fe_2(OH)_6$. Diese kristalloide Verbindung wurde noch nie bereitet. v. Bemmelen und E. A. Klobbie, J. pr. Chem. 46, 497—529 (1892); vgl. Abschn. C. dieses Buches, S. 145 u. ff.

Wiederwässerung usw. Bei denjenigen Kolloiden, die unter zunehmend höheren Dampfdrucken das verlorene Wasser wieder aufnehmen und wieder aufschwellen, muß der Faktor K in dessen Abhängigkeit von C_2 dabei unverändert geblieben sein. Bei einigen Kolloiden können die Mizellen wieder zu dem flüssigen Mizellenzustand zurückkehren und ein mehr oder weniger opalisierendes Hydrosol werden (wie bei Wolframsäure, vielen Sulfüren usw.).

Bei anderen ist die Wirkung einer sehr kleinen Menge Alkali oder Säure usw. nötig (wie bei Zinnsäure), um das Gel wieder zu peptisieren. Unter anderen Einflüssen (Temperatur, chemischen Agenzien) kann das Kolloid wieder in den kristalloiden Zustand übergehen und also wieder in gewöhnliche Lösung kommen. Das Opalisieren usw. hört dann auf. Umgekehrt kann eine kleine Menge Salz, Säure usw. das Hydrosol wieder pektisieren. Bei den meisten Kolloiden, besonders wenn sie entwässert worden, ist der Prozeß begrenzt umkehrbar, d. h. bei Erhöhung des Dampfdrucks (der Gasphase) wird nur ein Teil des Wassers wieder aufgenommen; die Aufschwellung ist nur klein.

Da die Kieselsäure von jedem Punkt von $A\beta\downarrow$ aus (vor dem Umschlage) nur eine geringe Menge Wasser unter höheren Dampfspannungen wieder absorbiert, so ist es klar, daß die Interstitien sich nur in geringem Maße wieder erweitern und mit Wasser ausfüllen können. Die Art und Weise, auf welche die Anziehung der Kolloidteilchen aufeinander, und ebenso der Mizellen aufeinander wirkt — die Änderung also im Energiezustand des Ganzen — muß davon die Ursache sein. Ich wage keine Hypothese, um diese Wirkung durch einen Mechanismus zu erklären.

Der Umschlag. Eine teilweise Erklärung scheinen mir die Erscheinungen beim Umschlag zuzulassen, wenn die folgende Vorstellung vom Vorgang gegeben wird:

Obgleich der Wassergehalt in O schon auf 15—3 H_2O (je nach der Höhe des Umschlags) erniedrigt ist, und das Gel schon das Ansehen eines festen Stoffes besitzt, so haben die Teile noch eine große Beweglichkeit. Es findet eine Umwälzung im Bau statt, eine neue Koagulation oder Gelbildung, die eine nicht unbedeutende Zeit in Anspruch nimmt, wenn der Dampfdruck der Gasphase ungeändert bleibt und die Entwässerung also stillsteht. Die Kolloidteilchen ziehen sich auf einmal stärker zusammen und gehen in einen festeren Zustand über. Sie erhalten eine Dichtezunahme und deshalb ein kleineres Volumen. Dadurch entsteht in diesem Falle eine kleine Vergröße-

rung des Interstitienraumes. Diese Mizellen folgen jedoch dieser Zusammenziehung nicht. So kann dann das Wasser die Interstitien nicht mehr ganz ausfüllen, und die Luft dringt in den leeren Raum.[1]) Die teilweise mit Wasser, teilweise mit Luft gefüllten Interstitien bringen die Trübung hervor.[2]) Da der Vorgang immer noch langsam stattfindet, so fängt die Trübung mit einer Opalisation (Fluoreszenz) an, und nimmt die Undurchsichtigkeit allmählich zu.

Durch die Änderung in den Kolloidteilchen ist ihre Anziehung auf das Wasser schwächer geworden. Darf man annehmen, daß die Parameter in der Anziehungsfunktion eine solche Änderung erfahren haben, daß die Zunahme der Anziehung in den folgenden Zonen der Wasserhülle etwas verringert ist? Durch diese Hypothese würde erklärt werden, daß unter dem Dampfdruck des Umschlagspunktes noch kein Wasserverlust stattfindet, jedoch bei einer kleinen Erniedrigung des Dampfdruckes (2—5 mm) ein viel größerer Wasserverlust auf $A\alpha\beta\downarrow$ stattfindet (größer als eben vor dem Umschlag auf $A\beta\downarrow$ für eine gleiche Druckerniedrigung der Fall war).

Der Umschlag unterbricht die Kontinuität der Kurve $A\beta\downarrow$. Die weitere Entwässerung ist eine Wiederholung der Kurve $A\beta\downarrow$ mit geänderten Mizellen. Die Kurve $A\alpha\beta\downarrow$, kontinuierlich fortgesetzt durch $A\alpha\downarrow$, hat eine ähnliche Form wie $A\beta\downarrow$. Man betrachte dazu die Fig. 1 und die dabei gegebene Erläuterung.

Je höher auf $A\beta\downarrow$ der Umschlag eintritt, um so stärker ist die Zusammenziehung der noch nicht dem festen Zustand so nahe ge-

---

[1]) Ob diese leeren Teile der Interstitien zwischen den Kolloidteilchen des Mizells oder zwischen den Mizellen angenommen werden müssen, lasse ich dahingestellt. Man könnte annehmen, daß bei dieser neuen Koagulation die Kolloidteilchen nicht allein dichter werden, sondern sich auch so weit nähern, daß ein gewisser Teil der Wasserhülle aus dem Mizell tritt und zwischenmizellarisches Wasser wird.

[2]) Cohn gibt die folgende Regel für den Tabaschir: Wenn ein Medium die Interstitien ausfüllt, ist der Stoff durchsichtig und homogen. Wenn zwei Medien verschiedener Dichtigkeit und Brechungsvermögens die Interstitien ausfüllen, dann ist der Stoff opak.

Er hat diese Regel experimentell geprüft, wie schon Brewster tat. Brewster zeigte 1820, daß in einer Substanz, deren Poren gleichzeitig Luft und Wasser enthalten, das Licht sehr stark gebrochen und nach allen Richtungen zerstreut wird, wodurch die Masse undurchsichtig werden muß. In dem mit Wasser gesättigten Tabaschir wird die Richtung des Strahles nur unbedeutend geändert (Schweizer J. Pharm. und Chem. 1820, 426, 1028 Tabelle 3, Fig. 9; durch Cohn zitiert.

kommenen Mizellen.[1]) Im selben Maße werden die leeren Teile der Interstitien größer, also wird auch die Trübung stärker, und die Abschwächung der Anziehung bedeutender. Daraus erfolgt die Verlängerung von $A\alpha\beta\downarrow$ und das weitere Zurückgehen von $A\alpha\downarrow$. Auf $A\alpha\beta\downarrow$ bei der fortschreitenden Entwässerung nähern sich die Kolloidteilchen und die Mizellen wieder regelmäßig, so daß allmählich die leeren Räume verschwinden und das Gel wieder homogen und durchscheinend wird. Kolloidteilchen und Wasser sind in O^1 wieder optisch verbunden.

Der Vorgang der Entwässerung ist bei den in O geänderten Mizellen nicht derselbe wie auf $A\beta\downarrow$; das ergibt sich aus der Wiederwässerung von einem Punkte von $A\alpha\beta$, und $A\alpha$ aus. Im Gegensatz zu dem Vorgang auf $A\beta\downarrow$, wird die Zusammenziehung der Kolloidteilchen und der Mizellen auf $A\alpha\beta$ durch Anwendung höherer Dampfspannungen wieder allmählich ganz aufgehoben; die Interstitien werden wieder vergrößert und die leeren Räume auch mit Wasser gefüllt. Die Trübung verschwindet. Dabei ist jedoch immer ein Teil im Rückstande, denn 1. $A\alpha\beta\downarrow$ ist nicht gerade umkehrbar, und 2. derselbe Wassergehalt wird erst bei einem höheren Druck erreicht, als demselben Gehalt auf $A\alpha\beta$ entsprach. Aus diesem Vorgang folgen notwendig die Zwischenkurven $\uparrow$ und die Endkurve $\uparrow$, sowie das Zusammenkommen aller dieser Kurven im Punkte O_2. Auch folgt daraus, daß Punkt O_2, bei der Wiederwässerung von O aus, in kurzer Zeit erreicht wird, und daß eine Menge von 0,15—0,3 H_2O dazu genügt.

Bei der Wiederentwässerung muß O aufs neue erreicht werden und die Trübung sich wiederholen. Den Zwischenkurven $\uparrow$ und der Endkurve $\uparrow$ entlang ist, wie eben gesagt, der Zustand, der vor dem Umschlag in O erhalten war, allmählich wieder zurückkehrt. Daraus folgt, daß die in O_1 angefangene Wiederwässerung die längste Zeit erfordert, und daß die Endkurve nicht umkehrbar ist. Ebenso folgen auch die Zwischenkurven $\downarrow$. Aus allem diesen resultieren schließlich noch die Differenzen in der Lage und Gestalt der Kurven $Z\uparrow$ und $\downarrow$, je nachdem der Punkt O sich höher einstellt.

Jedoch der Mechanismus dieses Vorganges (der Hysteresis), wodurch die Prozesse vor und nach dem Umschlag sich unterscheiden, ist noch nicht erklärt.

---

[1]) Die im Folgenden gegebene Darstellung muß ersetzt werden durch die im Nachtrag 1910 (S. 194) gegebene. J. M. v. B.

In O_1 ist die Entwässerung so weit fortgeschritten, daß nur die stärker angezogenen Zonen der Wasserhüllen übrig sind, wie die Richtung der Kurve $A\alpha\downarrow$ beweist. Die Entwässerung und Wiederwässerung finden verhältnismäßig sehr schnell statt. Die Hysteresiserscheinungen verschwinden; die Kurve $A\alpha$ ist gerade umkehrbar zwischen O_1 und O_0. Daß, im Falle der Umschlag sich hoch eingestellt hat und also ein umfangreicher gewesen ist, die Wiederwässerung auf der Kurve $Z_1\beta\uparrow$ (also vorbei O_1) anfänglich wieder eine Trübung (leere Räume) hervorbringt, die in O_2 wieder ganz verschwunden ist, hiervon ist der Mechanismus wieder nicht erklärt.

Die Modifikationen. Das Auftreten des Umschlages bei verschiedenem Gehalt und Druck, und damit die Größe dieser Änderung in den Mizellen, wird vorbereitet durch die Wirkung der Zeit, den Gang der Entwässerung, die Temperatur, die Bereitungsweise.

Zeitwirkung. Sie ist verschieden, je nachdem das Gel noch nicht, teilweise oder ganz entwässert ist.

Zeitwirkung auf das nicht entwässerte Gel. Man nehme an, daß die noch halbflüssigen, tropfförmigen Kolloidteilchen im Mizell allmählich eine Zusammenziehung oder Verdichtung erfahren, die eine Abschwächung des Bindungsvermögens verursacht. Diese Änderung ist ähnlicher Art wie beim Umschlag, doch findet sie viel langsamer statt.[1]) Man nehme noch dabei an, was gar nicht unwahrscheinlich ist, daß der Umschlag in diesen schon abgeschwächten Mizellen bei höherem Wassergehalt als sonst stattfinden kann. Daraus folgen dann alle die Ergebnisse der Beobachtungen: Je länger die Zeitdauer, um so höher ist der Umschlag; schließlich verschwindet der Umschlag; $A\beta\downarrow$ geht mehr und mehr kontinuierlich in $A\alpha\beta\downarrow$ über (Fig. 1 und 5). Die Mizellen sind schon in den Zustand gekommen, worin sonst der Umschlag sie versetzt. Das ist die Bedeutung des Endfalles a (auf der schematischen Figur 10).

Zweiter Fall der Zeitwirkung. In diesem Falle ist das frische Gel sogleich unter einem Drucke, der möglichst nahe am Drucke des Umschlagspunktes liegt, entwässert und dann unter demselben Dampfdrucke der Zeit überlassen (z. B. 7—6 mm — Gehalt 1,6—1,5 H_2O). Die Zeit, während welcher das Gel noch viel Wasser enthielt, ist also verhältnismäßig sehr kurz gewesen. Die im vorigen Falle beschrie-

[1]) Es entsteht dabei keine Trübung, weil das Gel noch eine große Menge eingeschlossenes oder sehr lose gebundenes Wasser enthält. Die bei der Zusammenziehung entstehenden leeren Räume füllen sich sogleich mit der notwendigen Menge Wasser aus, welches in großem Überschuß anwesend ist.

benen Änderungen können also nur in geringem Maße stattfinden. Das Gel ist schon in einen ziemlich festen Zustand gekommen, und die Beweglichkeit der Teile hat sehr abgenommen. Es findet nun eine langsamer und langsamer fortschreitende Zusammenziehung des Gewebes und Verengung der Interstitien und überdies eine Abschwächung des Bindungsvermögens statt, die nicht umkehrbar sind, denn jetzt nimmt der Gehalt unter konstantem Druck ab (siehe die horizontalen Linien a b c, Figg. 16, 17, 18, Tab. X und XI). Die Anziehung in den folgenden Zonen nimmt ab, am meisten in den äußersten, denn A α geht verhältnismäßig wenig zurück. Bei der nachherigen Entwässerung unter Erniedrigung des Dampfdruckes kann der Umschlag (bei 1,4—1,2 H_2O eintretend) nur einen geringen Betrag haben; die Mizellen können also nur eine geringe Änderung erleiden, denn die Entwässerung ist schon den stärker angezogenen Wasserzonen nahe gekommen. Die mit der Zeit fortschreitende Abschwächung muß schließlich die Kurve b (s. schematische Figur 10) hervorbringen.

Die Versetzung der ganzen nach dem Umschlag verwirklichten Kurvenfigur[1]) nach links und die Einschränkung des Zyklus OO_1O_2O haben also die Bedeutung einer Abnahme des Bindungsvermögens und damit eine Verkleinerung der mizellaren Interstitien.

Die Wirkungen der Zeit auf die weniger oder mehr entwässerten Gele reihen sich in ihrem Betrage zwischen den obigen zwei äußersten Fällen der Zeitwirkung befriedigend ein (s. die Figg. 11 und 12 und die Figg. 4 und 13).

Dritter Fall der Zeitwirkung. Sie betrifft die Wirkung auf ein Gel nach dem Umschlag, entweder im Zustande der gänzlichen Entwässerung (Gehalt von $\pm$ 0,2 H_2O) oder nachdem es wieder Wasser aufgenommen hat. Im ersten Zustande ist die Wirkung höchst gering. Im zweiten Zustande, besonders bei wiederholter Wiederwässerung, erfahren die Mizellen eine sehr langsame Änderung, die, wie zu erwarten war, der Änderung im zweiten Falle ähnlich ist. Die Wassergehalte werden bei der Wässerung und Entwässerung für jeden Druck etwas niedriger als vorher gefunden.

Mit dieser Vorstellung stimmen auch die Ergebnisse der Versuche über den Einfluß der Bereitungsweise und der Erhitzung der entwässerten Gele überein.

Einfluß der Bereitungsweise. Derselbe besteht in einer Be-

[1]) A α β, A α ↓, Z α ↑, Z β ↓, Z γ ↑, Z γ ↓.

schleunigung der Zeitwirkung auf das noch nicht entwässerte Gel. Denn das Gel A_7 ist aus einer konzentrierteren alkalischen Kieselsäurelösung momentan abgeschieden; es gibt eine Kurvenfigur, die sich derjenigen des ersten Falles (eines alt gewordenen, nicht entwässerten Gels A_1) nähert. Auch ist es für die Zeitwirkung viel empfindlicher. Die Mizellen sind schon sogleich nach ihrer Bereitung in einen dichteren Zustand gekommen; sie sind weniger tropfbarflüssig. Das Gel A_5 muß sich in seinem Verhalten zwischen A_1 und A_7 einreihen, was mit den Versuchen in Einklang steht.

Einfluß der Erhitzung auf das entwässerte Gel. Diese ist eine Beschleunigung und Verstärkung der Zeitwirkung, die oben als dritter Fall beschrieben ist. Die ganze Kurvenfigur von Z verschiebt sich nach links und etwas nach unten; der zweite Prozeß schränkt sich mehr und mehr ein; die Kurve $A\alpha\downarrow$ geht mehr und mehr zurück (Fig. 14—17 und Fig. 4).

Auch dabei nehmen die auf verschiedene Weise behandelten Gele die erwartete Stelle zwischen A_7 (alt) und A_1 (frisch) ein.

Es ist also bewiesen, daß der kolloide Stoff sich durch diese Wirkungen gleichmäßig zusammenzieht; die Interstitien verschwinden und das Absorptionsvermögen wird abgeschwächt und schließlich ganz aufgehoben.

Niemand kann mehr wie ich davon überzeugt sein, wie mangelhaft noch diese Erklärungen sind. Nur weil ich meine, daß die Erscheinungen der Wasserabsorption in den kolloiden Gebilden der Wirkung von Molekularkräften zuzuschreiben sind, habe ich versucht, durch obige Vorstellungen die Aufmerksamkeit darauf zu lenken.

Als Motto zu seiner Abhandlung über die Eigenschaften des Tabaschir benutzte F. Cohn im Jahre 1887 die Worte von Brewster vom Jahre 1828: „Weder in dem Pflanzen- noch im Tierreich gibt es wohl einen Körper, welcher merkwürdiger ist als der Tabaschir". Nun! Diese Merkwürdigkeit ist keine andere, als die Absorptionsfähigkeit eines Kolloids in seinen Mizellen, oder wie man sonst dessen Formelemente nennen will.

Eine viel größere Zahl von Kolloiden (die dabei eine große Verschiedenheit der Entwässerungs- und Wiederwässerungsprozesse aufweisen) muß untersucht werden, und zwar bei verschiedenen Temperaturen (nebst Dichtebestimmungen), bevor eine tiefereingreifende und mathematischer Behandlung zugängliche Erklärung erwartet werden kann. Für jetzt mögen die allerdings merkwürdigen

und teilweise unerwarteten Erscheinungen, die sich bei der Untersuchung ergeben haben, derselben einigen Wert verleihen.

Nachschrift. Als diese Arbeit schon abgeschlossen war, kommt mir die letzte Abhandlung von F. Krafft[1]) in die Hände. Aus seinen höchst interessanten Versuchen über Seifenlösungen leitet F. Krafft ab, daß die Kolloide in ihren kolloiden Lösungen (also die Sole) nicht aus Komplexen von Molekülen, sondern aus Einzelmolekülen bestehen. In diesem Zustande kolloider Lösung gehorchen sie den Gasgesetzen nicht[2]); sie bewegen sich nicht wie Gasmoleküle, sondern rotieren in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen. Solche Oberflächen werden durch diese kolloiden Moleküle ganz bedeckt; sie bilden also flüssige Bläschen (Protozellarbläschen benannt), die das Lösungsmittel einschließen. Für ihre Entstehung ist das Lösungsmittel ebenso wesentlich, als die kolloid gelöste Substanz (hierauf geht F. Krafft nicht näher ein). Die Wände der benachbarten Bläschen berühren sich und können zusammenfließen und sich in die bekannte stabilste polygonale Gleichgewichtslage begeben, bei welcher je zwei Bläschen eine Fläche gemeinsam haben, während je drei Bläschen sich in einer Kante berühren. Bei gleicher Größe und Beschaffenheit dieser Protozellarbläschen ist ein solches Pseudosol homogen. Aus allen Hydrosolen können große Kolloidblasen (wie die Seifenblasen), die ein Netz von protozellaren Bläschen darstellen, gebildet werden, wenn die niedere oder höhere Temperatur erreicht ist, bei der sie existenzfähig sind. Der Zusammenhang in der Blase (ihre Struktur) beruht auf der Gemeinsamkeit der Wände benachbarter Bläschen. Diese isolierten Kolloidblasen sind als primitivste Form organisierter Körper zu betrachten.[3])

Diese Vorstellungen kommen mir vielversprechend vor. Was ich im obigen Mizellen genannt habe, würde also mit diesen Protozellarbläschen übereinkommen; ebenso das Mizellargewebe mit dem Netze von Protozellarbläschen. Indem ich die Hypothese, daß diese Bläschen aus einzelnen Molekülen bestehen, außer Besprechung lasse, bemerke ich nur: erstens, daß Molekularkräfte zwischen den Kolloidmolekülen eines Bläschens (und benachbarter Bläschen), und andere Molekularkräfte zwischen den Wassermolekülen (im Bläschen eingeschlos-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 1896, 1334.

[2]) Siehe die gesperrten Zeilen oben auf S. 274.

[3]) Sitzungsber. k. Akad. d. Wissenschaften zu Amsterdam 1892, S. 69.

sen)[1]) und den Kolloidmolekülen wirksam sein müssen; zweitens, daß diese Kräfte sich ändern müssen, wenn diese anfänglich flüssigen Gebilde bei der Entwässerung allmählich in einen zunehmend festeren Zustand übergehen. Jedoch behalten die festgewordenen Protozellarbläschen noch kolloide Eigenschaften, so lange sie nicht in den kristalloiden Zustand übergegangen sind, wie es die Versuche genügend gelehrt haben.

Mit der Fortsetzung meiner Untersuchungen, zunächst was die Interstitien betrifft, bin ich beschäftigt.

[1]) Das Mizellarwasser, zu unterscheiden von dem außermizellaren Wasser (oder Alkohol, Essigsäure usw. in den Alkogelen, Azetogelen usw.), das im Netze eingeschlossen ist.

Anhang I.

Die Bestimmung der Dampfspannung.

Um die Konzentration der Gasphase (die Dampfspannung) bei verschiedenem Wassergehalt zu bestimmen, benutzte ich bei 15° Exsikkatoren mit verdünnter Schwefelsäure, von H_2SO_4 90 H_2O bis H_2SO_4 $^1/_4$ H_2O. Etwa 36 Verdünnungen wurden angewandt. Die Zusammensetzung dieser Säuren wurde abgeleitet aus Aräometerbestimmungen bei 15°, mit Hilfe der Tabelle von G. Lunge und Isler. Die Aräometerbestimmungen wurden mit dem Pyknometer kontrolliert und verbessert. Die Spannungszahlen sind den Angaben von J. Regnault entnommen. Diese gehen bis H_2SO_4 17 H_2O.[1]) Für die verdünnteren Säuren, von denen nur die mit 36, 48, 74 und 90 H_2O in Anwendung kamen, habe ich die Zahlen durch Extrapolieren graphisch bestimmt. Die Substanz, auf Uhrgläser in einer dünnen Schicht ausgebreitet, wurde stündlich oder täglich gewogen, mitunter wöchentlich oder nach noch längerer Zeit.

Bei der Aufbewahrung der Substanz über verdünnte Schwefelsäure und namentlich über Wasser mußte Gewißheit bestehen, daß keine Wassertröpfchen auf das Glas oder auf die Substanz anschlugen, was bekanntlich immer geschieht, wenn Wasser in einem abgeschlossenen Raume verweilt, in dem die Beleuchtung und die Temperatur nicht an allen Seiten vollkommen dieselben sind. Die Exsikkatoren wurden darum in einem dunklen Schrank mit doppelten Lichtrahmen, in einem nach Norden gelegenen Zimmer, dessen Temperatur sehr beständig war, aufgestellt. Die Gläser blieben darin frei von jedem Anschlag. Stark geglühtes Eisenoxyd, stark geglühte Kieselsäure über Wasser gestellt, erlitt darin keine Gewichtsvermehrung. Außerdem habe ich zur Kontrolle für die Kieselsäure mit einem Wassergehalt zwischen 2,6 und 0,5 Mol. noch direkte Dampfspannungsbestimmungen in einem dazu ersonnenen Apparat gemacht. Diese stimmen mit den durch die Schwefelsäuremethode erhaltenen Zahlen sehr befriedigend überein.

---

[1]) H. Landolt, Physikalisch-chemische Tabellen. (Berlin 1883.) S. 52.

Anhang II.

Verteilungszustand der Gele.

Die folgenden Tabellen erläutern den Satz, daß es gleichgültig ist, ob das Gel ein zusammenhängender Klumpen, ob er in kleine Körner zerteilt, oder feingerieben ist, was den Wassergehalt unter 7 H_2O anbetrifft.

Die Gele waren von derselben oder von verschiedener Bereitung (A_1, A_3, A_5, A_7) und verschiedenen Alter.

Konzent. der Dampfphase = Druck in mm		12,3	11,6	10,6	10	9,1	8,1	6,9	5,2	4,2
Klumpen	Konz. d. Gels an Wasser = Wassergehalt in Molekülen	± 6,1 (2)	4,7 5 (3)	3,2 0 (3)	2,8 7 (3)	2,6/5 (5)	2,24 15 (6)	± 2,0 (3)	0,9 8 (10)	± 0,6 (11)
Gepreßt		6,0 (2)	4,7 6 (3)	3,1 0 (3)	2,9 7 (2)	2,6 4 (2)	2,2 1 (4)	± 2,0 (2)	—	—
Kleine Körner		6,1	4,8	3,1	2,7	2,5	2,3	1,95	0,8	± 0,6 (2)
Fein gerieben		—	—	3,1	2,8 (2)	2,6/4 (3)	2,2/1 (2)	± 1,95 (2)	0,8 (2)	0,6 (2)

Die kleinen Zahlen unter den Zahlen der Mol. H_2O geben an, wie viele Bestimmungen (bei den verschiedenen Gelen) gemacht sind.

Zur Abkürzung ist statt 4,7—4,5 gedruckt 4,7/5; statt 3,2—3,0, 3,2/0 usw.

Dasselbe gilt für die Wiederwässerung, wenn das über Schwefelsäure entwässerte Gel wieder Wasser aufgenommen hat.

Druck in Millimeter		12,67 gesätt. Dampf	10,6	9,44	9,1	8,7	8,1	7,2	6.2	4,3
Klumpen	Wassergehalt	1,9 (5)	1,9 (2)	1,8/9 (2)	1,6 8 (2)	1,7 (5)	1,5	1,38	0,9 (7) (2)	0,6 (6) (2)
Kleine Körnchen		2,1	2,0	1,8 (5)	—	1,7 (6)	1,5 (6)	1,38	1,0 (4)	0,6 (6)
Fe n gerieben		1,8/9	1,76/80 (3)	1,7/8	1,6 (2)	—	1,4/6 (3)	—	1,0-0,9 (3)	0,6 (7) (2)

Ein gleiches ergab sich, wenn das Gel nach der Entwässerung geglüht worden war.

Druck in Millimeter				9,1	8,7	8,1			
Klumpen (Wassergehalt)				1,5/3 ^{5}	1,4/3 ^{2}	1,25/16 ^{3}			
Fein gerieben (Wassergehalt)				1,5/3 ^{5} ^{3}	1,4 ^{4}	1,2 ^{7}			

Auf die Geschwindigkeit der Entwässerung hat der Verteilungszustand des Gels nur geringen Einfluß. Das ergab sich aus der Bestimmung der Zeit, in der gleiche Mengen Gel A_1 als Klumpen, kleine Körner oder Pulver bei gleichem initialen Wassergehalt und bei gleicher Konzentration der Dampfphase ungefähr dieselbe Menge Wasser verloren, z. B.:

	Druck der Dampfphase = 9 mm	
Gewicht und Gehalt des Gels	Klumpen	Kleine Körner
1,3 g $SiO_2 + 20\,H_2O$	8 Tage	7 Tage
1,5 g $SiO_2 \cdot 13\,H_2O$	7 Tage	6 Tage

Das Gleichgewicht wurde in dieser Zeit annähernd erreicht. Nur die für den Verlust der letzten Milligramme benötigte Zeit ist nicht mitgerechnet, weil die Geschwindigkeit am Ende zu gering wird, und Differenzen dabei zu sehr von kleinen Nebenumständen abhängen.

Weiter wurde bei den zahlreichen Bestimmungen von ↓ und ↑, Entwässerung und Wiederwässerung, zwischen den Grenzen $SiO_2 + 3H_2O$ und $SiO_2 + 0{,}2\,H_2O$ immer für Klumpen ungefähr in derselben Anzahl Tage wie für Körner oder Pulver Gleichgewicht erhalten.

Anhang III.

Der Einfluß kleiner Temperaturwechsel.

Bei den langwierigen Versuchsreihen war ein Temperaturwechsel nicht zu vermeiden, und konnte dieselbe nicht immer auf 15° gehalten werden. Sie schwankte zwischen 21° im Sommer, und 10° im Winter, als äußersten Größen.

Absichtliche Versuche darüber lehrten, daß der Einfluß einiger Grade über 15° auf das Gleichgewicht noch gering war. Es mußte dazu ein Gel gewählt werden, bei dem die Aufnahme und Abgabe von Wasser unter zunehmender oder abnehmender Dampfspannung umkehrbar ist. Da solches bei dem ursprünglichen Gel, das entwässert wird, für Aβ nicht der Fall ist, und dieses überdies nicht umkehrbare Modifikationen erleiden kann, so wurde ein über Schwefelsäure entwässertes Gel benutzt, das bei wiederholter Aufnahme und Abgabe von Wasser konstante Werte ergeben hatte.

Aufeinanderfolgende Temperaturen	Dampfspannung der Schwefelsäure	Gehalt der Kieselsäure Mol. H_2O	Dasselbe bei einem andern Versuch Mol. H_2O
15°	7,7³ mm	1,34⁵	1,33⁷
16°		1,33	
21°		1,27	1,23
19°		1,28	
15°	7,4¹ mm	1,23	
17°		1,20	1,15
22°		1,13	1,10
19°			1,12

Es ergab sich also bei zwei Dampfspannungen (7,7 ev. 7,4 mm), daß eine Differenz von 6—7° über 15° eine ebensolche von 0,07 bis 0,1 Mol. H_2O im Wassergehalt verursachte. Wenn also auch die Spannung der Kieselsäure mit der Temperatur etwas stärker steigt als die der Schwefelsäure, innerhalb 15—22°, so ist dieser Unterschied gering, und bleibt der dadurch gemachte Fehler unter $\pm$ 0,1 Mol. H_2O, um so mehr, als die Temperatur bei den Versuchen nur selten über 18° oder unter 13° betrug.

Tabellen.

Tabelle I.

Den untersuchten Gelen sind die folgenden Nummern gegeben.

		Nr.	Wassergehalt Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2	Alter
A_1	Erste Bereitung	1—2	± 100	Frisch
A_1	Dritte „	3—6	± 95	Frisch
A_1	Vierte „	7—14	± 115	Frisch
A_1	Vierte „	15—22	115	Frisch, gepreßt (bis zu $\pm 20H_2O$)
A_1	Dritte „	23—34	± 95	3 Monate
A_1	Dritte „	35—38	95	8 Monate
A_1	Vierte „	39—40	± 105	7 Monate
A_1	Erste „	41—42	Aufbewahrt mit ± 40	10 Monate
A_1	Erste „	43—44	Aufbewahrt mit ± 40	12 Monate
		43—44	Aufbewahrt mit $5H_2O$ und $3H_2O$	$3^1/_2$ Jahr
A_1	Zweite „	45—48	Aufbewahrt mit ± 40	12—16 Monate
A_1	Dritte „	49	± 95	$14^1/_2$ Monate
A_1	Zweite „	50—56	Aufbewahrt mit ± 39	$2—2^1/_2$ Jahr
A_1	Erste „	57—58	Aufbewahrt mit ± 21	$3^1/_2$ Jahr
A_1	Vierte „	59—63	± 120	Gepreßt (bis zu $\pm 20H_2O$) 5 Monate
A_1	Fünfte „	64—71	± 17	Frisch gepreßt (bis zu $\pm 20H_2O$)
A_3		72—73	± 40	Frisch
A_3		74	± 40	10 Monate
A_5		75—76	± 50	Frisch
A_5		77—84	± 50	9—11 Monate
A_7		85—89	$\pm 23^7$	Frisch
A_7		90	$\pm 23^7$	10 Monate

Tabelle II.

Geschwindigkeit der Entwässerung unter verschiedenen konstanten Dampfdrucken bei abnehmenden Wassergehalt.

Substanz	Kleine Körner	Klump Körnchen	Klumpen	Klump Körnchen	Klumpen	Klumpen Pulver	Klumpen	Klumpen
Beobachtungszeit	Stunde	Tag	Tag	Stunde	Tag	Tag	Tag	Tag
Konstanter Druck	$0{,}0^{0}$ mm	6^{5} mm	8^{1} mm	Zimmerluft	10 mm	10^{6} mm	11^{6} mm	12^{2} mm
Spannungsdifferenz beim Anfang abnehmend bis 0,0 mm	12,67 mm	6^{17} mm	4^{57} mm	$\pm 3^{5}$ mm	2^{67} mm	2 mm	1 mm	0^{45} mm

Wassergehalt des Gels A, in Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2								
$\pm 50-25$	—1	1	1	1	1	1	1—09	1—0,9
25—20		$\pm 0{,}9$	$\pm 0{,}9$	1—0,85		1—09	$\pm 0{,}8$	$\pm 0{,}8$
20—16	1—0,9	$\pm 0{,}84$	$\pm 0{,}8$		$\pm 0{,}8$	0,8	$+ 0{,}7$	$\pm 0{,}7$
16—12		$\pm 0{,}7$	0,8—0,64	0,85—0,6		$\pm 0{,}66$		$\pm 0{,}65$
12—8	0,9—0,8	$\pm 0{,}6$	0,64—0,56	0,6—0,5	$\pm 0{,}66$	$\pm 0{,}55$	$+ 0{,}5$	$+ 0{,}5$
8—6			0,56—0,66	0,5—0,4	$\pm 0{,}55$	$\pm 0{,}5$	$\pm 0{,}4$	0,4—<0,01*
6—5	0,8—0,6			0,4—0,3	$\pm 0{,}42$	0,4—0,25	$\pm 0{,}3$	
$5-4^{5}$						0,25—0,1	0,2—<0,01	
$4^{5}-4$		$\pm 0{,}5$	$+ 0{,}37$	0,3—0,2	$\pm 0{,}24$	0,1—0,01		
4—3^{5}	0,6—0,5			0,2—0,1	$\pm 0{,}10$	0,1—<0,01		
$3^{5}-3$			$\pm 0{,}24$	0,1—<0,01	0,1—0,01*			
$3-2^{5}$							16—10	$\pm 0{,}62$
$2^{5}-2^{3}$	0,5—0,3	$\pm 0{,}2$	$\pm 0{,}08$				10—9	$\pm 0{,}52$
$2^{3}-2^{2}$			$\pm 0{,}025$				9—8	$\pm 0{,}47$
2 - 1,5		0,03—0,01					$8-7^{5}$	$\pm 0{,}39$
1,5—1,0	0,3—0,2						$7^{5}-6^{5}$	$\pm 0{,}26$
1,0—0,5	0,2 - 0,15						$6^{5}-6^{2}$	$\pm 0{,}19$
0,5—0,2	0,15—0,00						$6^{2}-6^{0}$	0,15—<0,01

*Gehalt H_2O	Geschwindigkeit
3,8—3,3	0,1
3,3—3,1	0,033
3,1—3,0	0,015
3,0—2,97	0,10

*Wassergehalt	Geschwindigkeit
16—10	$\pm 0{,}62$
10—9	$\pm 0{,}52$
9—8	$\pm 0{,}47$
$8-7^{5}$	$\pm 0{,}39$
$7^{5}-6^{5}$	$\pm 0{,}26$
$6^{5}-6^{2}$	$\pm 0{,}19$
$6^{2}-6^{0}$	0,15—<0,01

Tabelle III.

Geschwindigkeit der Entwässerung unter verschiedenem Dampfdruck beim Anfang der Entwässerung

(aus dem Gewichtsverlust gleicher Mengen Gel A_1 [frisch] in einem Tage.)

Konstanter Druck in mm	0	8[1]	10	10[6]	11[6]	12[2]
Gewichtsverlust in mg in 1 Tag	1680	402	240	215	80	37[5]
Geschwindigkeit	1	$^1/_4$	$^1/_7$	$^1/_8$	$^1/_{21}$	$^1/_{45}$

Tabelle IV.

Geschwindigkeit der Entwässerung des frischen gepreßten Gels A_1, unter verschiedenen Dampfdrucken, zwischen dem Gehalt von 20 und $3H_2O$.

Bei gleichem Initialzustand ($SiO_2 \cdot 20H_2O$), unter verschiedenen Drucken brauchten gleiche Mengen Gel für die Entwässerung bis zu $\pm 3H_2O$ ungefähr die folgende Tageszahl:

Druck in mm	12,2	11,6	10,6	10	9[5]	8[7]	8[1]	7[2]	6[2]	5[2]
Tageszahl	22	17	14	9	$7^1/_2$	7	6	5	$4^1/_2$	$3^1/_2$
Geschwindigkeit	1	1,3	1,6[2]	2,4[4]	2,9	3,1	3,7	4,4	5	6,3

Tabelle V.

Wassergehalt der verschiedenen Gele A_1, A_3, A_5, A_7 auf der Kurve $A\beta\downarrow$ nach Erhaltung eines angenäherten Gleichgewichts bei der Entwässerung unter nachfolgend abnehmendem Dampfdrucke und bei verschiedenen Anfangsdrucken.

Die kleinen Zahlen in den Ecken geben die Zahl der Versuche an.

Druck in mm bei jeder Bestimmung	Anfangsdruck in mm: $\pm 12^5$	12^2—11^6	10^6	10	9^{45}	9^1	8^7	8^1	7^2	6^7	Gehaltsdifferenz zwischen dem langsamsten und dem schnellsten Entwässerungsgang Mol. H_2O
	Wassergehalt des Hydrogels in Mol. H_2O (angenähertes Gleichgewicht)										
12^2	$\pm 6^5$ (4)	6^4—6^0 (4)									
11^9	—	5^5 (1)									
11^6	± 5 (4)	4^8—4^3 (5)									
10^6	$\pm 3^3$ (3)	3^3—3^1 (6)	3^0—2^{95} (9)								
10	3^0—2^9 (2)	2^9 (1)	3^0—2^8 (4)	2^8—2^7 (5)							$\pm 0{,}2$
9^5	2^8—2^{75} (2)	2^7—2^6 (6)	2^7—2^6 (8)	2^5 (2)	2^{45}—2^3 (3)						$\pm 0{,}4$
9^1	2^{55}—2^5 (2)	2^5 (5)	2^5—2^4 (8)	2^{35} (2)	2^{24} (1)	2^3—2^1 (14)					$\pm 0{,}3^5$
8^7	2^{45}—2^{35} (2)	2^4—2^3 (14)			2^{25}—2^1 (5)		2^1—2^0 (10)				$\pm 0{,}3^5$
8^1	2^{25} (2)	2^{25}—2^1 (8)	2^2—2^1 (7)		2^1—2^0 (7)		2^0—1^9 (7)	2^0—1^8 (8)			$\pm 0{,}4$
7^2	2^1—2^{06} (2)	2^1—1^{95} (9)		$\pm 1^{95}$ (3)	1^{95}—1^{85} (7)		1^9—1^{75} (6)		1^8—1^7 (3)		$\pm 0{,}3$
6^2	1.8 (2)	1^{75}—1^{72} (9)		—	1^7—1^6 (7)			$\pm 1^6$ (3)	$\pm 1^{55}$—1^{45} (3)		$\pm 0{,}3$
5^2	—	$1{,}6$—$1{,}5^5$ (8)					$\pm 1{,}5$ (6)		$\pm 1^4$ (2)		$\pm 0{,}2$
4^9	—		$1{,}55$ (1)		$1{,}55$ (1)		$1{,}49$ (1)	$1{,}4$ (1)			—

Tabelle VIa. A_1 ($2^1/_2$ Jahre alt) Nr. 52.

Wassergehalt auf der Kurve $A\alpha_1\beta$ und $Z\alpha\beta$ und nötige Zahl der Tage zur Erreichung des Gleichgewichts.

	Versuch I		Versuche II und III		Versuch IV	
Auf folgende Drucke	$A_1\downarrow$		$A^z\downarrow$(1) und $Z\downarrow$(2)		$Z\downarrow$(3) vom Versuch III wiederholt	
	H_2O	Tage	H_2O	Tage	H_2O	Tage
9,1 mm	2,5 noch hell		2,3, noch hell		2,25, Umschlag fängt an	
8,7 mm	2,3, Umschlag fängt an	7 (K)	2,25, Umschlag fängt an	7 (K)	2,05, größtenteils weiß und dann 1 Tag konstant	8 (K)
8,4 mm	↓		Die Trübung schreitet langsam weiter fort. Gleichgewicht nicht erreicht. 1,7, ganz weiß nach 4 Tagen	6 (Bs)	1,7, ganz weiß 1,6 1,55 (und dann 8 Tage konstant)	15 (Bs) 27 (Bs) 12 (K)
8,2 mm	↓		1,4 1,2[5]	8 (Bs) 6 (K)	1,24, Abnahme ganz regelmäßig und dann 2 Tage konstant	7 (K)
8,1 mm	1,5, zuerst noch ganz weiß, dann allmählich wieder heller	14 (K)	1,15 wieder heller		1,14 wieder heller	5 (K)
Summe der Tage (nach dem Umschlag)		14		27		66

(1) $A^z\downarrow$ bedeutet, daß das Gel vom Versuch I, dessen Gehalt 1,15 H_2O geworden war, wieder gewässert worden, und dann aufs neue entwässert. Versuch II und III ergaben übereinstimmende Zahlen.

(2) Das Gel vom Versuch II ganz entwässert, wieder gewässert, und von neuem entwässert.

(3) Das entwässerte Gel vom Versuch III zum dritten Male gewässert.

Bs bedeutet, daß nach Verlauf der angegebenen Zahl der Tage wieder eine kleine Beschleunigung im Wasserverlust eintrat.

K bedeutet, daß Gleichgewicht nach Verlauf dieser Zahl der Tage eintrat, indem das Gewicht ein oder einige Tage konstant blieb.

↓ bedeutet, daß dieser Druck unterlassen, also übergesprungen ist.

Tabelle VIb. Z↓ Nr. 54.

Druck	H_2O	Tage		
8,7	2,06, fängt an	2	Kurve $Z\beta\downarrow$	
8,4	2,04, Umschlag	3		
8,2	1,92	9 und 1K	Gang	Kurve $Z\alpha\beta\downarrow$
8,1	1,48	22 und 4K	unregel-	
7,7	1,07, heller geworden	21 und 5K	mäßig	
7,4	$0{,}98^7$, hell	7 (K)		
7,2	0,92	3 (K)		
6,2	0,66	1 (K)	Kurve $Z\alpha$	

Tabelle VII.

Dampfspannung und Wassergehalt der Gele verschiedener Bereitung, verschiedenen Alters und nach verschiedenem Entwässerungsgang in den Punkten O, O_1, O_2, O_3.

Zahl der Bestimmungen	Punkt O		Punkt O_1		Punkt O_2		Punkt O_3	
	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O
1	4,5	1,3—1,4	3	0,75	6—7	1,45		1,6
11	4,6—5	1,4—1,55	3—4	0,8—0,9	7—8	1,5—1,7		$1{,}7^5$—1,9
7	5^5—6	1,6—1,7	4—5	±0,8	8—9	1,8—1,9		±2,05
8	6—7	1,7—1,9	5—6	±0,8	9—9^5	1,9—2,1		2,2
5	7—7^6	$1{,}9^5$—2,0	5—6	0,7—0,8	9^5	±2,0	12,67	2,2
3	7,8—8	1,95	6—6,6	0,8—0,9	9—10	2,1—2.3		2,3—2,6
6	8—9	2,0—2,1	6—7	0,7—0,8	10—10^6	3—2,5		2,4—2,9
2	9	±2,2	±0,7	±0,7	10^6	$2{,}3^5$		2,4—2,5
1	10—11	±3,5?	±0,6	±0,6	11^5	3,6		3,7

Tabelle IX.

Einfluß der Zeit.

(Druck des gesättigten Wasserdampfes.)

	Nr. der Gels	Alter des Gels beim Anfang	Alter des Gels beim Umschlag	Wassergehalt des Gels Mol. H_2O	Anfangsdruck bei der Entwässerung mm	Der Umschlag fand statt bei dem Druck mm	Der Umschlag fand statt bei dem Wassergehalt Mol. H_2O	Wassergehalt auf der Kurve $A\alpha\downarrow$
				A^1				
4. Bereitung.	12—18	0	1—1½ M.	120 20 gepreßt	9—6	4,5—5	± 1,5	Größe 1.
	7—11 20—22	0—1 Mon.	2½—4 M.	do.	12^3—10^6	5—6	± 1,6	2.—4.
	30 40	7 Monate	8 Mon.	105	9	5,2	1,6	2.
3. Bereitung.	4	0	2 Monate	95	8^7	5—6	1,6	3.—4.
	38	7½ Mon.	8½ Mon.	95	9	6,6	1,8	5.
	49	1⁵/₁₂ Jahr	1½ Jahr	95	9	7,7	2,0	6.
2. Bereitung.	48	1 Jahr	1 J. ½ M.	40	8	7,4	1,75	6.
	53—56	2½ Jahr	2 J. 7 Mon.	70	9	8,7	2,1	7.
	50, 51, 52	2—2½ J.	2¹/₁₀ bis 2⁷/₁₂ Jahr	40	10,6 und 8	9,0	2,2	7.—8.
1. Bereitung.	42	10 Mon.	1 J. ½ M.	± 40	11^6	7	1,6	5.
	58—43	3½ Jahre	3 J. 6½ M.	21 und 3	8^1 und 11^6	8,5	± 2,0	6.
				A_5				
	75	0	2¹/₃ Mon.	± 50	10^6	5—6	± 1,6	3.
	77, 78	8½ Mon.	11 Mon.	± 50	12^2	8,0	1,95	5.—6.
				A_7				
	85	0	5 Tage	22^7	6^1	(*)	(*)	6.
	86	0	3 Wochen	22^7	9	± 8,7	± 2	6.—7.
	87	0	1½ Monat	22^7	11^6	+ 10	± 3	7.—8.
	90	8 Monate	1 Jahr	22^7	12^2	> 10	verschwindet	8.

(*) Der Umschlagspunkt konnte natürlich nicht bestimmt werden.

Tabelle

Die Differenz im Wassergehalt zwischen

Nr.	14—18	12	21—22	19	7—10	23—34	36—37	72	75
	A_1							A_3	A_5
Alter	Frisch					3 Monate	8 Monate	Frisch	Frisch
Umschlag bei	zwischen 4,9 und 4,6 mm		± 5 mm	zwischen 5,6—5,2 mm	6^2—5^2 mm	7,9—7,7 mm	± 6,7 mm	± 7 mm	± 6,5 mm
Differenz im Wassergehalt zwischen A↓ und Z↑ (Mol. H_2O).									
Druck in mm 0,8	Gl.*		Gl.	Gl.	Gl.	Gl.	Gl.	G.	
1,8[5]									
2,9									
4.26	0,1—0,2	0,7	Gleich bis 0,06	Gl.	Gleich bis 0,05—0,1	Gl.	Gl.	Gl.	Gl.
5,2	0,15—0,2	0,3	± 0,4	0,4	0,05—0.2	Gl.	Gl.	Gl.	Gl.
6,2	0,15—0,2	0,26	± 0,4	0,5	0,6—0,7	0,1—0,2	0,6	0,05	0,6
6,9									
7,2	0,2—0,26	0,3	0,4	0,46	0,5—0,6	0,5—0,6	0,5—0,6		—
7,4									
8,1	0,23—0,28	0,44	0,46	0,47	0,5—0,55	0,5—0,6	0,5—0,4	0,5	0,7
8,7	± 0,4		± 0,5	0,42	0,5—0,55	0,5—0,6	0,5	—	0,65
9,1	± 0,45	0,6	± 0,5	0,7	0,6—0,5	0,6	0,5—0,6	0,5[6]	0,7
9[4]	± 0,65	0,66	—	0,8	0,7—0,8	0,7—0,8 —0,9	0,6—0,7	0,5	0,7
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10^2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10^3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10.6	±1,3—1,4	1,2	1,3	1,2	1,0—1,3	±1,0—1,2	1,1—1,2	1,0	1,1
11[6]	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Gl. bedeutet gleicher Wassergehalt. Die zwei dicken Linien = in jeder Spalte

VIII.

A↓ und Z↑ bei gleichen Dampfdrucken.

49	48	77—78	58	43—44		50—56	87	90
A_1	A_1	A_5	A_1				A_7	A_7
15 Monate	1 Jahr	1 Jahr	$3^1/_2$ Jahre	$3^1/_2$ Jahre		$2^1/_2$ Jahre	Frisch	1 Jahr
7,4—7,2 mm	7,4—7,2 mm	8,1—7,9 mm	8,7—7,9 mm	8,7—8,1 mm	$\pm 7^5$ mm	8,7—8,1 mm	$\pm$ 10 mm	?

Differenz im Wassergehalt zwischen A↓ und Z↑ (Mol. H_2O).

} G.	} Gl.	} Gl.		} Gl.	} Gl.		} Gl.	} Gl.	} Gl.
Gl.	Gl.	Gl.		Gl.	Gl.		Gl.	Gl.	Gl.
Gl.	Gl.	Gl.		Gl.	Gl.		Gl.	Gl.	Gl.
0,04	0,04	0,02	0,03	0,05	0,01	0,03	Gl.	Gl.	Gl.
	0,2								
0,83	0,4	0,13	0,15	0,25	0,1	0,2	Gl.—0,13	Gl.—0,02	Gl.
	0,78								
0,85	0,8[1]	0,92	0,90	0,7	0,25	1,07	0,14—0,31	0,05	0,02
0,8	—	0,93	0,96	1,0	1,2	1,1	1,0—1,2	0,1	0,07
0,65	0,8[2]	—	—	0,9	1,1	1,0	1,0—1,3	0,3	—
—	0,75	0,87	0,85	—	—	—	1,0—1,3	0,6	0,22
								0,9	0,6
—	—								
—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	0,8
—	—	—	—	—	—	—	—	1,1	1,0
—	1,0	1,15	1,0	0,9	—	—	—	1,0	1,4
—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	1,6

begrenzen den Teil der Kurve $Z\beta\uparrow$, wofür die obigen Differenzen ungefähr konstant sind.

Tabelle X.

Einfluß der Zeit. Gang des Wasserverlustes unter einem konstanten Druck während langer Zeit.

Tabelle X a.

Konstanter Druck 8,7 mm

Nr. 70. Nach langsamem Gang der Entwässerung. Anfangsdruck 10,6 mm

Annäherndes Gleichgewicht: } Gehalt 2,42 H_2O (*)

Zeit in Wochen	Verlust Mol. H_2O	Verlust in der Woche Mol. H_2O
1	0,1	0,1
2	0,09	0,045
2	0,05	0,025
4	$0,05^2$	0,013
4	$0,04^2$	0,011
8	$0,04^4$	0,0055
8	$0,03^5$	0,0044
5	$0,02^6$	0,0052
34 Wochen = 8 Monate	0,44 Mol. H_2O	

Der Gehalt ist von 2,42 H_2O erniedrigt auf 1,98 H_2O in $^2/_3$ Jahren.

(*) Vorhergehende Entwässerung bei 10^6, 10, 9^5, 9^1 mm

Tabelle X b.

Nr. 61. Nach dem schnellsten Gang der Entwässerung. Anfangsdruck 8,6 mm

Gehalt 2,13 H_2O

Zeit in Wochen	Verlust Mol. H_2O	Verlust in der Woche Mol. H_2O
1	$0,02^1$	0,021
2	$0,03^3$	$0,016^5$
3	$0,05^1$	0,017
2	0,02	0,01
4	$0,02^8$	0,007
4	0,02	0,005
8	$0,02^8$	$0,003^5$
8	$0,02^9$	$0,002^7$
5	$0,02^6$	$0,005^2$
4	$0,00^6$	$0,001^5$
5	$0,01^5$	0,003
8	$0,01^2$	0,0015
1 Jahr	$0,02^5$	$0,000^5$
2 Jahre	$0,30^5$ Mol. H_2O	

Der Gehalt ist von 2,13 H_2O erniedrigt auf 1,85 H_2O in 1 Jahr.

Tabelle X c.

Konstanter Druck 12,2 mm

Nr. 89. A_7

Gehalt 6,4 H_2O

Zeit in Wochen	Verlust Mol. H_2O	Verlust in der Woche Mol. H_2O
1	0,06	0,06
2	0,06	0,03
4	0,09	0,022
4	0,06	0,015
8	0,05	0,006
15	$0,07^5$	0,005
18	$0,05^3$	0,003
1 J 3 Wochen	0,06	$0,001^1$
1 Jahr	0,03	$0,000^6$
3 Jahre	0,54	

In 2 Jahren ist der Gehalt erniedrigt von 6,4 H_2O auf 5,9 H_2O.

Tabelle XI. **Einfluß der Zeit.** Dampfdrucke zwischen 12^2 und 6^2 mm.

Nr.	Alter	Konstanter Druck bei der langen Ansetzung	Wassergehalt: nach dem schnellsten Entwässerungsgang	Wassergehalt: Differenz mit dem Gehalt nach dem langsamsten Entwässerungsgang	Verlust in Mol. H_2O bei langer Aussetzung während: 2 Mon.	4 Mon.	8 Mon.	9–10 M.	1 Jahr	$1^1/_3$ J.	$1^1/_2$–2 J.	$2^1/_2$ J.	Ganzer Verlust nach 1–2 Jahren (***)
		mm	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Nach schnellstem Entwässerungsgang (**)								Mol. H_2O
64	A_1 Frisch	6,2	1,46	0,36	$0,12^5$	0,14							
59	A_1 5 Mon.	6,2	$1,62^6$	0,2	0,07	$0,08^5$	0,10	0,11					
65	A_1 Frisch	7,2	1,6	0,4	$0,12^5$	0,16							
60	A_1 5 Mon.	7,2	1,8	0,22	0,16	$0,17^6$							0,4—0,5
66	A_1 Frisch	8,1	1,81	0,44	$0,15^5$	0,18	$0,22^6$	$0,24^2$					
57	A_1 $2^1/_2$ J.	8,1	1,94	0,31	0,15								
61	A_1 5 Mon.	8,7	2,13	0,32	$0,12^5$	$0,17^3$	0,22	$0,25^3$	0,28	0,29	$0,30^5$ (2 J.)		0,32+0,30⁵=0,62
68	A_1 Frisch	9,1	2,20	0,35	0,18	0,21							± 0,6
67	A_1 „	9,1	2,26	0,29	0,22	0,26	$0,31^4$						
81, 82 (*)	A_5 9 Mon.	9,1	2,32	0,23	0,15	$0,18^4$	$0,20^4$		$0,21^8$		$0,23^6$–0,24	0,25	0,23+0,25=0,48
62	A_1 5 Mon.	9^5	2,46	0,22	0,15	0,24							± 0,5
35	A_1 9 Mon.	9^5	2,2	0,3	$0,16^5$	0,22							
63	A_1 Frisch	10	2,73	0,20	$0,21^3$	$0,29^5$	$0,36^6$	0,40	$0,41^5$		0,46⁵		0,2+0,46⁵=0,66⁵
			Nach langsamem Entwässerungsgang		Nach langsamem Entwässerungsgang (Anfang 10^6 mm)								
69	A_1 Frisch	7^2	2,1	± 0,0	0,27	0,32	0,42	0,45	$0,48^5$	$0,48^6$			0+0,48⁶=48⁶
70	A_1 „	8^7	2,42	± 0,0	0,31	0,34	0,46						± 0,5
71	A_1 „	9,5	2,64	0,04	0,33	0,37	0,44	0,47					0,04+0,47=0,51
44	A_1 1 Jahr	10,6	3,15	0,05	0,25					0,43		0,45	0,05+0,45=0,50
					Anfang der Entwässerung bei 12^2 mm (langsamster Gang)								
43	A_1 1 Jahr	11,6	4,7	0	0,26					0,55		0,55	0,55
89	A_7 Frisch	12,2	6,4	0	0,23	0,31	0,40		0,45		(2 J.) 0,51	0,54 (3 J.)	0,54

(*) Dauer der Aussetzung: Nr. 81 $1^1/_2$ Jahre, Nr. 82 $2^1/_2$ Jahre. (**) Also war der Anfangsdruck = der in der 2. Spalte angegebene Druck. (***) Abgerechnet vom Gehalt beim angenäherten Gleichgewicht.

Tabelle XII. **Einfluß der Zeit.**

Nr.	Alter	Wassergehalt vor und nach der langen Aussetzung	Dampfdruck während der langen Aussetzung	Dampfdruck im Umschlagspunkt O	Wassergehalt im Umschlagspunkt O	Wassergehalt auf der Kurve $A\alpha\downarrow$	Dauer der langen Aussetzung bei 12,7 mm	Dauer der langen Aussetzung beim Versuchsdruck a) (*)	Dauer der langen Aussetzung beim Versuchsdruck b) (**)
		Mol. H_2O	mm	mm	Mol. H_2O	Mol. H_2O	Monate	Monate	Monate
Nach dem schnellsten Entwässerungsgang (Anfangsdruck = der Versuchsdruck)									
64	A_1 Frisch	$1{,}4^6$—1,32	6,2	4,4	1,2	2. Größe	0	± ½ Monat	4
59	A_1 5 Mon.	$1{,}6^3$—1,52	6,2	4,9	$1{,}4^5$	2. „	5		9
65	A_1 Frisch	$1{,}6^0$—$1{,}4^1$	7,2	5,0	$1{,}3^5$	2./3. „	0		3¼
60	A_1 5 Mon.	$1{,}80^6$—$1{,}6^3$	7,2	5,0	$1{,}4^5$	2./3. „	5		3¼
66	A_1 Frisch	$1{,}8^1$—$1{,}5^7$	8,2	6,2	1,5	4. „	0		9
68	A_1 „	2,2—$1{,}9^9$	9,1	6	$1{,}7^5$	2./3. „	0		3
67	A_1 „	$2{,}2^6$—$1{,}9^5$	9,1	6	1,8	3. „	0		9
62	A_1 5 Mon.	$2{,}4^6$—$2{,}2^2$	9,5	6^2	1,8	3. „	5		4
81	A_5 9 Mon.	$2{,}3^2$—$2{,}0^8$	9,1	6^2	2,0	6./7. „	9		18
Nach langsamem Entwässerungsgang (Anfangsdruck 10^6 mm).									
69	A_1 Frisch	$2{,}1$—$1{,}6^1$	7,2	6,5	$1{,}5^4$	5. Größe	0	± 1 Mon.	15
70	A_1 „	$2{,}4^2$—$1{,}9^6$	8,7	7^3	1,9	5. „	0		8
71	A_1 „	$2{,}6^4$—$2{,}1^7$	9,5	8	$2{,}0^8$	6./7. „	0		10

(*) Bis zum angenäherten Gleichgewicht. (**) Bis zum Ende des Versuches (die Zeit a) nicht mitgerechnet).

Tabelle XIII. **Einfluß der Zeit.**

Nr. 71. A_1 (frisch und gepreßt) nach langsamer Entwässerung und nach Aussetzung während 10 Monaten an dem konstanten Druck von 9,4[5] mm.

Druck	$A_1 \downarrow$		$Z_1 \downarrow$		$Z \uparrow$	
	Gehalt Mol. H_2O	Tage (*)	Gehalt Mol. H_2O	Tage	Gehalt Mol. H_2O	Tage
12[7] Gesättigter Wasserdampf	17,7 Anfangsgehalt		2,28	2	2,28	
10[6]	3,15	12			2,19	1+1 K
10	3,0	3	2,16	1	2,16[6]	1+1 K
9,4[5]	2,64	5	2,15	1+1 K	2,05	3+1 K
	Lange Aussetzung					
	2,17[5]	300				
9[1]	2,15	3	2,13	1		
8[7]	2,12	2	2,11	1+1 K	1,45	2
8[1]	2,09	2	2,08	2+1 K	1,21[5]	3+1 K
		Umschlag.				
7,7			1,86[0]	11+2 K		
7,4			1,6[2]	8 regelm. Abnahme		
			1,5	8+1 K unregelm. Abn.		
			1,38	25+7 K unregelm. Abn.		
7,2	1,36[9]	9 regelm. Abnahme				
	1,27[6]	7+1 K (**)	1,35	2+2 K	0,98	2+1 K
	1,27[0]	2				
6,9	↓		1,03	8+2 K		
6,6[6]	0,9[0]	5+1 K	0,89[5]	6+2 K	0,48	1+1 K
6,2	0,76	5+1 K	0,76	5+1 K	0,74	2
5,2	0,64	1+1 K	—		0,63[6]	1
4,2[6]	0,54	1+1 K	0,54	1+1 K	0,53[6]	1
2,9	0,44	1+1 K				
1,8[5]	0,35	1+1 K				
0,8[1]	0,29	1+1 K				
0,0	0,20	2+1 K	0,20	0,20		

(*) Tage bedeutet, daß annäherndes oder konstantes Gleichgewicht nach soviel Tagen erhalten ist. (**) + 1 K bedeutet, daß die Konstanz des Gewichtes noch während 1 Tag, + 2 K noch während 2 Tagen usw. beobachtet ist.

F. Die Bildung der Gele und ihre Struktur.[1]) (Die Absorption. II.)

I. Einleitung.

Die Fortsetzung meiner Untersuchung über die Gele betraf besonders die Beantwortung der Frage, ob sich bei der Entwässerung des Hydrogels von SiO_2 leere Räume bilden, die Luft absorbieren und sich bei der Wiederwässerung wieder anfüllen, und welches Licht diese Erscheinung auf die Konstitution der Gele werfen könnte.

Es scheint mir wünschenswert vorher eine etwas ausführlichere Auseinandersetzung der Ansichten zu geben, welche jetzt, nach meiner Meinung, aus den Untersuchungen über den Bau der Gele gefolgert werden dürfen, und dabei auf die seitdem erschienenen Arbeiten von G. Quincke, O. Bütschli[2]) und F. Krafft[3]) Rücksicht zu nehmen.

In meiner vorigen Abhandlung (S. 274) stellte ich die Koagulation oder Gelbildung dar als eine fortschreitende Trennung der Kolloidteilchen von der Flüssigkeit, in welcher sie entstehen, wobei sie noch

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 14 (1898).

[2]) O. Bütschli, „Über den Bau quellbarer Körper und die Bedingungen der Quellung“ (Göttingen 1896). Im folgenden zitiere ich diese Schrift zur Abkürzung als Bütschli I.

Diese und die früheren Arbeiten von B. waren mir bei meiner vorigen Untersuchung unbekannt geblieben, nämlich:

„Untersuchungen über mikroskopische Schäume und das Protoplasma“ (Leipzig 1892). Zitiert als B. II.

„Fünf Abhandlungen über die Struktur der quellbaren Substanzen in den Verhandlungen des Naturhistorischen medizinischen Vereins zu Heidelberg.“ (Neue Folge Bd. V.)

Heft 1: S. 28—47 und 42—43, 89—102. Heft 3: S. 230—292. Heft 5: S. 360—368. Zitiert als B. III.

Schließlich: „Weitere Ausführungen über den Bau der Zyanophyzeen und Bakterien“ (Leipzig, Engelmann, 1896). Zitiert als B. IV.

[3]) F. Krafft, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 1324 (1896).

halbflüssig sind, und eine größere Beweglichkeit besitzen. Ich nahm an, daß sie sich mit Wassermolekülen verbinden — jedoch nicht chemisch — und sich zu einer zellenartigen Membran anordnen. Ich nannte dieses Gebilde eine Mizelle. Ich nahm weiter an, daß diese Mizellen ein zusammenhängendes Maschenwerk oder Netz bilden, worin eine größere oder kleinere Menge Flüssigkeit eingeschlossen war, welches Wasser schwächer absorbiert war als das mit der Mizelle verbundene Wasser. Den Namen Mizelle entlehnte ich A. E. Nägeli, obgleich die obige Vorstellung der seinigen nicht ganz ähnlich ist. Nägeli stellt sich die Mizelle vor wie einen eigentümlichen Molekülkomplex, der mit einer Flüssigkeit umgeben ist, welcher durch die spezifische Anziehung der Mizelle zu den Flüssigkeitsmolekülen festgehalten wird, so wie auch die Mizellen untereinander durch eine spezifische anziehende Kraft zusammenhängen.

Die Art und Weise, wie die Molekülteilchen sich anordnen und Flüssigkeit einschließen, hatte ich als noch unsicher außer Betracht gelassen. Es kommt mir vor, daß die Darstellung des Gelbaues einige Ausbreitung erfahren darf.

II. Trennung einer Lösung in zwei Schichten.

Zwei Substanzen A und B können miteinander eine homogene wahre Lösung bilden zwischen gewissen Grenzen von Temperatur und Druck. Es können auch daraus über oder unter einer gewissen Temperatur zwei getrennte Lösungen L_1 und L_2 entstehen, 1. von A_1 die etwas B (Lösung L_1) und 2. von B, die etwa A gelöst hat (Lösung L_2); die Zusammensetzung hängt in einer für jedes Stoffpaar verschiedenen Weise von Temperatur und Druck ab. Die Temperatur, bei welcher die Konzentrationen der beiden Lösungen einander gleich geworden sind, ist die Mischungstemperatur. Die Zahl der bekannten Fälle dieser Mischung und Entmischung bei allerhand Substanzen nimmt in den letzten Jahren fortwährend zu; durch die Anwendung der Phasenregel hat Bakhuis Roozeboom sie zuerst klargelegt[1]); Schreinemakers[2]) hat sie weiter ausgearbeitet, indem er sie für

[1]) Rec. d. Trav. Chim. Pays-Bas 8, 257—272 (1889).

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 22, 93, 515, 23, 649 (1896—1898) und besonders: „Gleichgewichte im System H_2O, NaCl, Succinonitril" (23, 417), „Gleichgewichte im System: Wasser, Äther, Succinonitril" (25, 543). Im letzten System traten drei flüssige Schichten auf. Gleichgewichte im System: Wasser, Benzoesäure, Succinonitril (26, 237).

3 Komponenten aus thermodynamischen Betrachtungen ableitete und experimentell verwirklichte.

Ist eine dritte Substanz C anwesend und gelöst, dann übt diese natürlich einen Einfluß nicht allein auf die Zusammensetzung der zwei Schichten, sondern auch auf die Übergangs- und Mischungstemperatur aus. Es können dabei auch drei Schichten entstehen.

III. Die Abscheidung von amorphen Stoffen.

Diese Trennung in zwei flüssige Körper scheint der allgemeinste Fall zu sein, wenn eine Substanz A sich von ihrem Lösungsmittel durch Unlöslichwerden trennt. Es scheint nur ein besonderer Fall zu sein, wenn sie bei ihrer Abscheidung gleich den kristallinischen Zustand annimmt. Bleibt sie nach ihrer Abscheidung nicht flüssig, sondern wird sie fest, dann geschieht das allmählig, und sie durchläuft eine Reihe von labilen Zuständen, die kontinuierlich stabiler werden. Wie oft sieht man nicht erst kleine Tropfen entstehen[1]), die nachher rascher oder langsamer hart werden, auf eine ganz kontinuierliche Weise, so daß man nicht sagen kann, wann der feste Zustand eintritt. Die Substanz trocknet schließlich zu Glas oder einer hornartigen Masse ein, die jedoch noch nicht so stabil ist wie der kristallinische Zustand. Unter gewissen Umständen kann sie in diesen übergehen.

Der kristallinische Zustand ist grundverschieden von dem amor-

[1]) Ein gutes Beispiel liefert das Silbermetaphosphat. Wenn man eine wässerige Lösung von Natriummetaphosphat tropfenweise mit Silbernitratlösung versetzt, entsteht eine Trübung, die sich beim Umschütteln wieder löst (durch das überschüssige $Na_2P_2O_6$). Bei Erwärmung tritt jedoch eine Entmischung auf; ein Silbermetaphosphat scheidet sich in flüssigen Tropfen ab, wie sich unter dem Mikroskop erkennen läßt; bei Abkühlung mischen sich diese wieder mit der wässerigen Flüssigkeit. Fährt man auf der gewöhnlichen Temperatur mit der Zufügung von Silbernitrat so lange fort, bis der Niederschlag sich nicht mehr beim Umschütteln löst, so scheidet sich eine flüssige Schicht ab, die allmählich in den festen Zustand übergeht.

E. A. Klobbie machte diese Beobachtungen in meinem Laboratorium. In der Literatur nachsuchend, fand er, daß H. Rose schon diese flüssigen Abscheidungen erwähnt hat, auch von Kalzium-, Quecksilber-, Blei-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzen der Metaphosphorsäure (Anal. Chemie 1, 509—511 [5. Aufl., 1851]). Alexejeff erwähnt, daß die Salizylsäure, wenn sie sich aus ihrer wässerigen Lösung abscheidet, zuerst den flüssigen Zustand annimmt. Bakhuis Roozeboom beschreibt dieselbe Erscheinung bei Trinitrooxyphenylmethylnitramin (sur les brusques changements dans la solubilité des sels, occasionnés par la formation de deux couches liquides [Recueil 8, 263 (1889)]) usw.

phen. Bei dem letzteren besteht ein kontinuierlicher Übergang von gasförmig zu flüssig und fest, mit einer kontinuierlichen Änderung der Eigenschaften. Die amorphen Substanzen besitzen einen ganz anderen Bau als die kristallinischen und also auch einen ganz anderen Energiezustand[1]).

Die amorphen Substanzen nehmen jedoch auch verschiedene Formen an. Wenn sie sich erst als Tropfen ausscheiden, die allmählich fester werden, dann bilden sie oft Globulite. Dies beobachtet man bei Schwefel, bei der Bildung von $CaCO_3$ aus $CaCl_2$ und K_2CO_3, und in zahllosen anderen Fällen. O. Bütschli beobachtete sie beim Eintrocknen der Lösungen von NH_4Cl, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, Bleiacetat[2]). Diese Globuliten können sich gruppieren; sie lagern sich entweder flächenhaft zusammen und bilden Schichten[2]), oder sie ordnen sich reihenförmig an zu konzentrischen Kreisen, die Sphären bilden.[3])

Die Globuliten werden vielfach mit dem Namen Sphaerolithen oder Sphaerokristalle bezeichnet, obgleich sie noch nicht kristallinisch sind. Nun ist es merkwürdig, daß diese Globuliten unter Umständen den Übergang zur kristallinischen Struktur bilden können. Sie gehen dann in Kristalliten über, und reihen sich an in geraden oder gebogenen oder mehrfach verzweigten Linien zu Kristallskeletten (Vogelsang). Nach Bütschli verschmelzen sich dabei die feinen Globuliten. Aus diesen können also Kristallskelette und Kristalle entstehen.

IV. Die Gelbildung.

Eine andere Form der sich abscheidenden Substanz (A) ist diese, daß sie keine isolierten Tropfen bildet, sondern zusammenhängende Membranen. Diese Membranen können Zellenform annehmen und

[1]) H. Le Chatelier (Recherches sur la dissolution [Paris 1897]) sagt: L'état amorphe est un état dans lequel toutes les propriétés sont identiques dans toutes les directions autour de chaque point. Dans l'état cristallin, les propriétés varient autour de chaque point avec la direction considérée, et cette variation se fait suivant une loi définie, qui est la même en tous les points d'une même masse homogène (S. 5—7).

[2]) Diese Schichtenbildung hat Famintzin schon früher hervorgehoben, auch bei anorganischen Absetzungen (Bull. Acad. Petersbourg, 29, 415 [1884]).

[3]) Siehe die mikrophotographische Abbildungen in Bütschli III (Tafel IV—VII und S. 289). Neben den Globuliten beobachtete er oft die wabenartige Struktur. Er hält es jedoch noch für zweifelhaft, ob aus besonders gearteten Vereinigungen der Globuliten wirkliche Wabenstruktur entstehen kann. (Bütschli III, S. 260.)

also eine gewisse Struktur bekommen; z. B. von durch Lamellen gebildeten Polygonalkörpern. Die Lamellen (L_1) sind bei der ersten Abscheidung noch flüssig, jedoch viskoser als die Flüssigkeit L_2, und sie schließen diese ein. Auch in diesem Falle muß L_1 einen Gehalt an B haben und L_2 einen Gehalt an A. Falls eine dritte Substanz die Erscheinung hervorruft, müssen L_1 und L_2 davon verschiedene Mengen in sich aufnehmen.

Makroskopisch ist diese Erscheinung als Schaumbildung bekannt. In Seifenwasser entsteht beim Schütteln mit Luft ein Gebilde von Polygonalzellen, mit flüssigen viskösen Wänden, und mit Luft gefüllt. Zwei Zellen haben eine Fläche gemeinsam, drei Bläschen berühren sich in einer Kante. Ebenso der Bierschaum usw.

Es geschieht sogar, daß bei dem Durcheinanderschütteln einer Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten getrennt hat, eine Schaumbildung unter Bildung von polygonen Figuren auftritt, die sich nur mühsam wieder durch einen Glasstab vernichten läßt[1]), so daß die Schichten sich wieder trennen. Schon im Jahre 1879 hat G. Quincke beobachtet, daß beim Zusammenbringen einer dünnen Seifenlösung mit fetten Ölen Strömungen entstehen, wodurch Öltropfen in die wässerige Flüssigkeit eindringen und sich mit einer flüssigen Wand von Seifenlösung umkleiden, so daß sie in dieser Hülle eingeschlossen werden. Dadurch wird die Emulsion beständig.

Solche Schaumbildungen mit flüssigen Wänden hat O. Bütschli[2]) künstlich hervorgebracht mit Olivenöl und Wasser, unter dem Einfluß einer kleinen Menge Kaliumkarbonat; ebenso durch etwas Rohrzucker oder Kochsalz. Es entsteht ein Maschenwerk, welches das Ansehen eines Wabenbaues besitzt. Benzol oder Xylol mit Schmierseife gibt ein ähnliches Wabengerüst, das auf der Grenze zwischen makroskopischer und mikroskopischer Struktur steht.

Die Schaumwaben und die Flüssigkeit haben nicht das gleiche Lichtbrechungsvermögen; sie werden dadurch mehr oder weniger sichtbar. Sie bringen eine Trübung hervor mit einer milchweißen Farbe, die beim durchfallenden Licht gelbbraun ist.

Wie bei Seifen (Verbindungen von Fettsäuren mit anorganischer Base) hat F. Krafft die Schaumbildung beobachtet bei einer kolloiden wässerigen Lösung eines Amids einer höheren Fettsäure, verbunden

---

[1]) Schreinemakers hat mir mitgeteilt, daß er diese Erscheinungen bei seinen Versuchen oft beobachtet hat.

[2]) Bütschli I und II.

mit einer anorganischen Säure (chlorwasserstoffsaures Hexadecylamin $C_6H_{13}.NH_2.HCl$); ebenso bei einer Verbindung einer höheren Fettsäure mit einer organischen Base (Methylammoniumpalmitat). Das letzte bildete eine seifenartige durchsichtige Lösung, welche den Siedepunkt des Wassers nicht erhöhte. Sie schäumte sehr schön zu einer sich auftürmenden Menge von Dodekaederzellen.[1])

Das Wasser kann durch Glyzerin und mitunter durch andere Flüssigkeiten ersetzt werden. Verliert ein Schaum von Öl und Wasser durch Verdampfung sein Wasser (L_2), so wird das Öl (L_1) wieder ganz hell und die Substanz C bleibt darin gelöst. Bei Befeuchtung mit Wasser wird der Schaum bald wieder hergestellt.

Nach O. Bütschli haben die Waben eine Größe von 5 bis 1 Mikron.

Wenn das Öl sehr dickflüssig ist und mit etwas Kaliumkarbonat zu einem Schaum übergeführt wird, so haben die Wände eine gröbere Konsistenz und bilden einen allmählichen Übergang zum festen Zustande. Sie fließen nicht mehr beim Quetschen oder Pressen. Sie werden dabei faserig.

Eine Grenze zwischen dem flüssigen und dem festen Zustande besteht nicht, wie man solches beim Eintrocknen einer Gummilösung beobachtet.

Die Koagulation oder Abscheidung eines Gels aus einer Lösung kommt mir wie eine ähnliche Erscheinung vor; als eine Entmischung, wobei nicht zwei sich gänzlich trennende Schichten entstehen, sondern:

1. ein Gewebe einer Substanz, die einen mehr oder weniger fortgeschrittenen Übergang zwischen dem flüssigen und dem festen Zustande darstellt, und welche die eigentümliche Beschaffenheit besitzt, die kolloid genannt wird ($L_1^{koll.}$),
2. eine zwischen diesem Gewebe eingeschlossene Flüssigkeit ($L_2^{fl.}$).

Daß die kolloide Abscheidung eine ganz allgemeine Erscheinung ist, wird wohl dadurch bewiesen, daß nicht allein die organischen Bestandteile der Pflanzen- und Tiergewebe, sondern die meisten, wenn nicht alle organischen Substanzen sich in diesem Zustande aus verschiedenartigen Lösungen (wässerigen, alkoholischen, methylalkoholischen usw.) abscheiden können: Grundstoffe (S, Se, Ag, Au usw.), Oxyde, Hydrate, Sulfate, Karbonate, Phosphate, Borate, Oxalate, Ferro-

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 1328 (1896).

cyanüre usw. Die Abscheidung ist eine ganz allmähliche, wie sich das beim Koagulieren (z. B. von Kieselsäure, Zinnsäure, Schwefelarsen usw.) beobachten läßt[1]). Die Lamellen des Gewebes sind also erst noch schwerflüssig und werden beim Eintrocknen allmählich fester, schließlich wie Horn oder Glas. Je nachdem z. B. das Kieselsäuregel sich in einer verdünnteren Flüssigkeit gebildet hat und mehr Wasser einschließt, ist das Gewebe dünner und hat eine größere Beweglichkeit.

Die Gelbildung kann bei einigen Kolloiden durch Temperaturerhöhung, bei anderen durch Temperaturerniedrigung hervorgerufen werden, ebenso wie dies bei der Trennung einer Flüssigkeit in zwei Schichten stattfindet. So kann auch umgekehrt ein Gel durch eine Temperaturerhöhung oder -erniedrigung zu einem Sol[2]), ja zu einer wahren Lösung zurückgehen; ebenso wie Lösungen, die in zwei oder drei Schichten getrennt sind, sich dadurch wieder mischen können. Eine kleine Menge einer dritten Substanz, wie von Säuren, Basen, Salzen usw., kann die Gelbildung verursachen oder verhindern, ebenso wie eine dritte Substanz die Trennung einer Flüssigkeit in zwei Schichten hervorrufen oder verhindern kann.[3])

Die Konzentration des Sols hat auf die flüssig-feste Konsistenz der Gelteile (in casu: die Wände des Gerüstes) bedeutenden Einfluß.

Im allgemeinen muß man annehmen, daß die Kolloidsubstanz ($L_1^{koll.}$), woraus die Membranen bestehen, und die größtenteils aus A besteht, auch eine Menge von B enthält; um so mehr, je nachdem sie noch dem flüssigen Zustande näher steht und also beweglicher ist. Diese Menge nimmt ab, je nachdem sie sich dem festen Zustande nähert. Sie bildet also wieder einen kontinuierlichen Übergang zwischen einer flüssigen und einer festen Lösung. Zweitens muß die eingeschlossene Flüssigkeit $L_2^{fl.}$ etwas von A gelöst halten. Deren Menge kann gering, ja verschwindend klein sein. Die Substanz C (Säuren, Basen, Salze usw.) muß mit verschiedener Konzentration in L_1^{koll} absorbiert, und in $L_2^{fl.}$ gelöst sein — wie ich das früher eingehend untersucht und für verschiedene Fälle bestimmt habe.

---

[1]) Siehe die Beschreibung: S. 273—275.

[2]) = Kolloide Lösung (Graham).

[3]) Siehe die Beispiele in den auf S. 303 zitierten Abhandlungen von Schreinemakers. In meinem Laboratorium ist Herr de Bruyn jetzt mit der Untersuchung über die Entmischungen und Wiedermischungen von Systemen der drei Substanzen: Wasser, Alkohol, Salz (Ammoniumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumkarbonat) beschäftigt.

V. Die Sichtbarkeit der Struktur der Gele.

Es ist nun die Frage, inwiefern bei den organischen und anorganischen Gels (im allgemeinen bei den kolloiden Substanzen) eine Struktur beobachtet werden kann.

Bei Öl- und Seifenschäumen ist ein Wabenbau makroskopisch oder mikroskopisch zu beobachten. (Quincke, Bütschli, Krafft.)

Das Gewebe der Gele muß natürlich viel feiner sein und sich durch das ungleiche Lichtbrechungsvermögen des Gerüstes ($L_1^{koll.}$) und der Flüssigkeit ($L_2^{fl.}$) erkennen lassen. Bütschli hat zuerst bei sehr starker Vergrößerung eine wabenförmige Struktur beobachtet bei organisierten Geweben[1]); bei löslicher Stärke, die durch Alkohol geronnen ist; bei der eingetrockneten Lösung von Inulin, die aus Waben besteht, welche sich konzentrisch in Sphären anordnen. Er sah die wabenförmige Struktur ebenso bei organischen Substanzen, die aus organisierten Zellen herrühren, jedoch in Wasser gelöst sind (und also keine organisierte Struktur besitzen), nachdem sie sich aus der Lösung als Hydrogel abgeschieden hatten, oder in Wasser aufgequollen waren[2]), namentlich bei Eiweiß und Agar. Diese letzteren haben dann auch ein trübes Ansehen und sind wenig durchsichtig. Sie werden jedoch durch die Austrocknung durchsichtig, und das Gerüstwerk ist dann nicht mehr sichtbar.

Bei anderen Hydrogelen hat Bütschli den Bau nicht unter allen Umständen beobachtet; so bei Kieselsäure und Gelatine. Er nimmt an, daß die Waben oder Zellen zu klein und zu dünn sind, und daß der Unterschied zwischen dem Lichtbrechungsvermögen der Wabenlamellen und der eingeschlossenen Flüssigkeit zu gering ist. Diese Hydro-

[1]) So beim Plasma und den Kernen von tierischen Zellen: bei der hyalinen Grundsubstanz der Rippenknorpel und andere organischen Gewebe (Bütschli III, S. 360—369), auch in der Rindenschicht und in dem Zentralkörper von Zyanophyzeen und den einfacheren Bakterien, speziell in den Schwefelbakterien (Bütschli IV).

[2]) Ebenso bei einer Kollodiumlösung; bei einer Lösung von Dammarharz in Terpentinöl und Xylol; bei einer alkoholischen Lösung von Schellack, nachdem diese Lösungen durch Wasser geronnen und dann eingetrocknet waren. Bei der Verdampfung des Lösungsmittels trat Luft ein (jedoch nicht in allen Teilen). Bei dem Dammarharz und Schellack beobachtete er, daß die Teilchen, welche keine Luft annehmen, durchsichtig blieben, jedoch Struktur zeigten, nachdem sie mit 25% Alkohol behandelt und dann wieder eingetrocknet waren. Das Verschwinden und Wiedererscheinen läßt sich wiederholen, und zwar so, daß die jedesmal gemachte Photographie des Präparates dieselbe Struktur an denselben Stellen erblicken ließ.

gele waren dann auch viel weniger trübe als die von Eiweiß und Agar. Wenn er jedoch das Hydrogel von Gelatine in das Alkoholgel übergeführt hatte, oder in Xylolgel, und dann auf die oben beschriebene Weise eintrocknen ließ (wobei das Gel sein Volumen behält, kreideweiß wird und sich mit Luft erfüllt), dann hat er bei feinen Schnitten eine äußerst feinschaumige (zum Teil etwas faserige) Struktur beobachten können. Den ganzen Prozeß konnte er wiederholen, und die Struktur kam genau wieder auf dieselbe Weise und an denselben Stellen zurück[1]). Gleiches gelang ihm bei dem Athergel[2]). Bei der Kieselsäure sah er nur auf einem gewissen Punkte der Entwässerung eine wabenförmige Struktur vorübergehend auftreten[3]).

Aus dieser Erscheinung folgert er, daß auch in den Gelen, die keine sichtbare Wabenstruktur zeigen, oder in welchen dieselbe erst durch geeignete Mittel sichtbar wird, doch diese Struktur präformiert anwesend ist. Wenn das Gel nach dem Eintrocknen glashell wird, ist das Verschwinden der Struktur nur ein scheinbares; die zusammengezogenen und zusammengefallenen Lamellen des Gerüstes bilden dann einen homogenen Körper. Auch in den amorphen Niederschlägen oder Absetzungen von anorganischen Salzen aus ihren Lösungen, wie Natriumphosphat, Bleiacetat, Kalziumkarbonat, hat Bütschli bei einer sehr starken Vergröberung ganz oder teilweise eine wabenförmige Struktur erkannt[4]). Daß oft eine Globulitenstruktur sich beobachten läßt, habe ich schon oben angeführt (S. 305).

Unzweifelhaft bleibt noch viel Unsicheres in betreff dieser Strukturen übrig. Es muß noch bewiesen werden, daß der Wabenbau oder wenigstens ein lamellenartiges oder faseriges Gerüste allen Gelen zukommt, und daß die Gele, bei denen dieser Bau nicht sichtbar ist, dieselbe wohl besitzen, daß jedoch der Bau verborgen bleibt, weil ihre Abmessungen zu gering sind, oder weil das Lichtbrechungsvermögen von L_1 und L_2 zu wenig verschieden ist. Sicher ist es, daß kolloide Substanzen zu einer Membrane eintrocknen können.

VI. Das Gel bildet keine chemische Verbindung.

Das Kolloid (A) bildet mit der Flüssigkeit (B) (Wasser, Alkohol, Schwefelsäure usw.) keine chemische Verbindung nach einfachen Pro-

[1]) Bütschli I, S. 32.

[2]) Bütschli III, S. 364.

[3]) Ich komme auf diese Erscheinung in meiner folgenden Abhandlung zurück.

[4]) Bütschli III, S. 232—233, 235—242.

portionen, sondern eine Absorptionsverbindung. Es zeigt in dieser Hinsicht die Eigenschaften einer amorphen Substanz. Es bildet einen kontinuierlichen Übergang von Lösung zur festen Substanz. Als Kolloid hat es außerdem die Eigentümlichkeit, daß es in seinem Gewebe Flüssigkeit einschließt. Diese eingeschlossene Flüssigkeit ist teilweise sehr schwach am Kolloid gebunden. Sie läßt sich anfänglich leicht auspressen. Sie verdampft bei einem Dampfdruck, der sehr wenig von dem des gesättigten Dampfes verschieden ist, und dazu mit einer Geschwindigkeit, die zuerst annähernd konstant ist[1]. Je nachdem indessen die eingeschlossene Flüssigkeit verdampft oder ausgepreßt wird, vermindert sich die Dampfspannung des Gels, und bietet der Auspressung größeren Widerstand. Bei dieser Eintrocknung tritt kein Punkt auf, der einer chemischen Verbindung entspricht.

Es ist direkt nicht nachzuweisen, wann die eingeschlossene Flüssigkeit (L_1^0) verschwunden ist und die Verdampfung der in dem Kolloid (L_1^{abs}) absorbierten Flüssigkeit anfängt. Der Dampfdruck der Gasphase, und also auch von dem damit im Gleichgewicht stehenden Gel, ist bei jeder Temperatur mit dem Flüssigkeitsgehalt kontinuierlich veränderlich; der Gang der Eintrocknung wird bei jeder Temperatur durch eine isothermische Kurve (p. c.) dargestellt[2].

Die absorbierte Menge Flüssigkeit ist von dem Bau des Gels abhängig und daher ändert sie sich bei jeder Modifikation, die das Gel erfährt: durch die Art der Bildung, die Zeit, die Erhitzung, den Einfluß fremder Substanzen[3].

Chemische Verbindungen folgen einem anderen Gesetze. Bei dem Übergang z. B. eines Hydrates[4] in ein niederes Hydrat tritt ein Sprung in dem Dampfdruck auf, sowie auch in der Verdampfungsgeschwindigkeit (Müller Erzbach). Druck und Geschwindigkeit bleiben konstant, solange von dem sich dissoziierenden Hydrat noch ein Teil übrig ist. Man kann sich davon die Vorstellung machen, daß bei den chemischen Hydraten jedes Molekül (jeder Baustein des

[1]) s. S. 209.

[2]) Bei 15° habe ich diese Kurve bestimmt für SiO_2-Hydrogel (I. Abhandlung) und für CuO-Hydrogel (Z. anorg. Chem. [1893] 5, 471). Bei anderen Temperaturen bestimmte ich einige Punkte für SiO_2-Hydrogel (I. Abhandlung, S. 28) und für Cr_2O_3-Hydrogel (Recueil) [1888] 7, 55).

[3]) I. Abhandlung § VI, S. 247—292. Siehe über den Zereinfluß auf das Fe_2O_3-Hydrogel: Recueil 7, 482.

[4]) Dasselbe gilt von Verbindungen mit H_2N, Alkohol usw.

Kristalls), das eine nach dem anderen, so viel Moleküle Wasser verliert, als das höhere Hydrat mehr enthält als das niedrigere; und daß dagegen bei den Kolloiden alle Teile zu gleicher Zeit dieselbe Menge Wasser verlieren, welche Menge kein molekulares Verhältnis aufweist. Bei chemischen Hydraten beherrscht das höhere Hydrat den Dampfdruck, solange noch ein Teil unzersetzt ist; bei Kolloiden vermindert sich der Dampfdruck aller Teile bei jedem Wasserverlust auf kontinuierliche Weise.

Ich hebe das alles noch einmal hervor, weil noch immer die Annahme gemacht wird, daß das in den Gelen absorbierte Wasser teilweise chemisch gebunden ist[1]), und weil noch immer in Lehrbüchern und chemischen Abhandlungen amorphe und kolloide Absorptionsverbindungen als chemische Verbindungen betrachtet und mit chemischen Formeln ausgestattet werden. Das gilt nicht allein für wasserhaltige, die als Hydrate beschrieben werden, sondern auch für viele andere amorphe Verbindungen z. B. von Salzen mit Oxyden oder

[1]) Bütschli erinnert daran, daß schon Chevreul (Ann. Chem. Phys. 19, 32) im Jahre 1821 anerkannt hat, daß Wasser in zweierlei Form in Kolloidsubstanzen anwesend ist, insofern nach ihm ein Teil durch Affinität, ein anderer durch Kohäsion zurückgehalten wird. Liebig schrieb es im Jahre 1848 irrtümlich einer chemischen Anziehung zu, daß ein Teil des Wassers bei der Auspressung nicht austrat. Aber schon Ludwig im Jahre 1849 (über die endosmotischen Äquivalente und die endosmotische Theorie: Zeitschr. ration. Med. 6, 1) hatte eine bessere Einsicht. Merkwürdig sind seine Worte (von Bütschli zitiert B. I. 41): „Die kleinsten Teilchen der Membran haben eine ausgesprochene Verwandtschaft zu Wasser; sie ziehen Wasserdämpfe an, sie entnehmen es aus Salzlösungen. Ob diese Verwandtschaft eine chemische oder adhäsive ist, wird uns die Chemie erläutern, wenn sie sich aus ihrem theoretischen Elend erhoben hat.“ Ludwig gibt der Ansicht den Vorzug, daß die Bindung keine chemische ist, daß sie also nicht nach einfachen Molekülverhältnissen stattfindet und von der Temperatur ganz anders als die chemischen Verbindungen abhängig ist.

Bütschli selbst leitet aus seinen vielen Versuchen als unabweisbar ab, daß die Gelsubstanz A eine gewisse Menge B flüssig gebunden hält. Trotzdem bleibt es bei ihm fraglich, ob doch nicht eine chemische Verbindung angenommen werden muß. Er vergleicht die Gelbildung, bei einer gewissen Temperatur mit der Bildung von verschiedenen Hydraten, welche ungleiche Löslichkeit besitzen und sich bei verschiedenen Temperaturen ausscheiden.

Diese Ansicht ist darum unhaltbar, weil die Gele gar keine chemischen Hydrate sind. Das Wasser ist nicht chemisch gebunden, sondern absorbiert.

Säuren, von Sulfüren mit Schwefel oder anderen Elementen, von Oxyden miteinander[1]) usw.

VII. Die Überführung der Gele in Gele einer andern Flüssigkeit. Die Permeabilität.

Die Flüssigkeit (B), welche mit dem Stoff (A) ein Gel bildet, kann mittels der Diffusion durch allerhand Flüssigkeiten ersetzt werden[2]) unter Beibehaltung der Gelform[3]). Das Gewebe ist also für alle diese Flüssigkeiten permeabel. Die molekulare Bindung muß jedoch verschieden sein, denn das eine Gel kann für denselben Stoff (A) mehr Festigkeit besitzen als das andere. So z. B. erhärtet Alkohol das Gewebe von Gelatine und Agar.

Nicht allein wird die eingeschlossene Flüssigkeit ($L_2^{fl.}$) ersetzt, sondern auch die in $L_1^{koll.}$ absorbiert.

Die Eigenschaften der Permeabilität und der Semipermeabilität, die osmotischen Erscheinungen, welche den mehr oder weniger Flüssigkeit enthaltenden Gelen[4]) zukommen, sind in Übereinstimmung mit der Annahme, daß sie ein Gewebe bilden; obgleich sie keine Aufklärung über die Struktur und über die in denselben wirkenden molekularen (kapillaren) Kräfte geben.

---

[1]) Auch H. Le Chatelier ist jetzt dieser Ansicht beigetreten. Er führt an, daß die Verbindungen von Natriumborat mit Borsäure, von FeO mit Fe_2O_3, von PbO mit Pb_2O_3, die eutektischen Legierungen, den Charakter der amorphen Substanzen haben. Sie bilden eine kontinuierliche Reihe von Verbindungen, die dem Gesetz der multiplen Proportionen nicht gehorchen; so wie das der Fall ist bei Lösungen von Säuren in Wasser, bei zusammengeschmolzenen Stoffen, Gläsern usw. Die Dampfspannung ist eine kontinuierliche Funktion der Zusammensetzung der Komplexe. Siehe Chateliers Rech. diss. 1897, 19—20.

[2]) Anorganische und organische: Schwefelsäure, Essigsäure, Alkohole, Glyzerin, Äther, ätherische Öle usw.

[3]) I. Abhandlung VIII S. 264. Wie früher Graham für anorganische Stoffe, SiO_2, SnO_2 usw., hat Bütschli auch die Überführung von Gele in andere Gele ausgeführt, z. B. die Hydrogele von Gelatine und Agar in Alkoholgele, diese Alkoholgele in Chloroformgele, Hydrogele, Terpentinölgele, ohne daß die Form verloren ging und das Volumen sich bedeutend änderte.

[4]) Das heißt: Gele, die in verschiedenen Stadien der Entwässerung, im allgemeinen der Eintrocknung, auftreten, bis sie schließlich eine feste Membran (oft als Niederschlagsmembran bezeichnet) bilden.

VIII. Die Auspreßbarkeit.

Die Erscheinungen beim Auspressen der Flüssigkeit ($L_2^{fl.}$) sind mit der Annahme eines Gewebebaues vereinbar.

Der Widerstand, den das Gel bei der Auspressung bietet, wird ein größerer, je nachdem dasselbe Gel aus einer konzentrierten Lösung sich abgeschieden hat, und je nachdem es durch Auspressung oder Verdampfung mehr Flüssigkeit verloren hat[1]). Das stimmt damit, daß im ersten Falle die Gewebeteile dickere Wände haben; im zweiten Falle, daß das Gewebe sich zusammengezogen haben und zusammengefallen und also in einen festeren Zustand übergegangen ist. Es ist dann weniger permeabel geworden. Die Anziehung der Wände auf die Flüssigkeit wird stärker, je nachdem die Flüssigkeitsschichten, die noch übrig sind, der Wand näher liegen. Je nachdem die Hohlräume des Gewebes (oder die Räume zwischen den Globuliten) enger werden, entsprechen sie engeren Kapillaren und muß der Widerstand wachsen. Eine eingehendere Betrachtung wird dadurch erschwert und verwickelt, erstens: daß die Substanz $L_1^{koll.}$ Flüssigkeit stark absorbiert hält und damit noch mehr doer weniger flüssig ist, zweitens, daß sie noch Flüssigkeit ($L_2^{fl.}$) einschließt und einen Teil davon schwächer bindet[2]).

Der Widerstand muß für verschiedene Gele verschiedene Größe haben, wenn die Substanz A dieselbe, jedoch B eine andere ist; ebenso wenn B dieselbe, und A eine andere ist; außerdem noch, wenn die Substanz A durch verschiedene Ursachen (die Zeit, Erhitzung oder Abkühlung, Einwirkung von anderen Substanzen, die

---

[1]) Siehe meine Beobachtungen über die Kieselsäure in I. Abhandlung S. 205.

Siehe auch die Versuche von Bütschli über das Auspressen von 5, 10 und 20% Hydrogel von Gelatine und über die Abnahme der Geschwindigkeit des Auspressens mit dem abnehmenden Gehalt bei konstantem Druck. Schließlich sind noch die älteren Versuche von Nägeli und Reinke mit gequollenen organischen Geweben zu erwähnen (I. Abhandlung S. 253). Beim Auspressen mußte der Druck fortwährend, bis zu Hunderten von Atmosphären, gesteigert werden.

[2]) Die allgemeine Vorstellung dieser Anziehung, die ich in der I. Abhandlung S. 275 entworfen habe, um daraus abzuleiten, daß in der Formel $K = \frac{C_2}{C_1}$ K keine konstante ist, bleibt gültig, auch wenn man keine Kolloidteilchen mit Flüssigkeitshüllen (Mizellen), sondern ein Waben- oder Zellengewebe annimmt.

z. B. eine Erhärtung des Gewebes hervorgebracht haben usw.) modifiziert ist. Dieses alles wird durch die Versuche bestätigt[1]).

IX. Die Austrocknung der Gele unter abnehmenden Dampfspannungen.

Der Gang der Verdampfung der Gelflüssigkeit findet, nachdem der größte Teil der eingeschlossenen Flüssigkeit verdampft ist, mit kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit statt[2]). Die Dampfspannung des Kolloids nimmt ebenso kontinuierlich ab, entsprechend der Abnahme des Gehalts an absorbierter Flüssigkeit. Diese Erscheinung stimmt mit derjenigen der Anpreßbarkeit überein. Der Widerstand, den das Kolloid der Verdampfung der absorbierten Flüssigkeit bietet, wächst mit Abnahme derselben.

Bei dieser Verdampfung schrumpft das Volumen des Gels zusammen. Die Räume des Gewebes, welche $L_2^{fl.}$ enthalten, müssen sich verengen. Die Wände des Gewebes müssen die Flüssigkeit oder den Dampf durchlassen. Die Substanz $L_1^{koll.}$ selbst muß von B einen Teil verlieren; sie geht allmählich in einen zunehmend festeren Zustand über, der schließlich hornartig oder glasartig ist. Von der

[1]) So fand z. B. Bütschli, daß Xylolgel und Chloroformgel von Gelatine viel leichter auszupressen sind als das Hydrogel von Gelatine (B ist hier verschieden) bei gleichem Prozentgehalt. Ebenso ist das Agarhydrogel viel leichter auspreßbar als Gelatinehydrogel (B ist hier dasselbe).

[2]) Siehe darüber ausführlich I. Abhandlung S. 208—211 und die Tabellen II, III, IV S. 290—291. Ein gleiches bestimmte ich früher bei verschiedenen Kolloiden, namentlich (s. Abschnitt A dieses Buches) bei der kolloiden Zinnsäure und bei der modifizierten Zinnsäure (sog. Metazinnsäure). Ich gebe hier die umgerechneten Zahlen, wenn der Verlust bei der Entwässerung über Schwefelsäure bei 15° am ersten Tag gleich 100 gesetzt wird.

Geschwindigkeit der Entwässerung.

Zinnsäure von der initialen Zusammensetzung $SnO_2.3{,}3H_2O$		Metazinnsäure von der initialen Zusammensetzung $SnO_2.2{,}25H_2O$	
1. Tag	100,—	1. Tag	100,—
		2. „	45,—
		3. „	36,—
2.—7. Tag	Abnehmend bis 20,—	4.—7. Tag	Abnehmend bis 7,—
8.—16. „	„ „ 0,2	8.—10. „	„ „ 4,—
16.—46. „	„ „ $0{,}001^5$	10.—13. „	„ „ 0,1
Finale Zusammensetz. $SnO_2 . 1{,}0^4H_2O$		Finale Zusammensetz. $SnO_2 . 0{,}79H_2O$	

Temperatur und der Dampfspannung der Gasphase hängt es ab, wieviel von B noch in der glasigen Substanz absorbiert bleibt. Die Versuche haben ergeben, daß erst bei höheren Temperaturen die letzten Reste von Wasser, Schwefelsäure, Glyzerin usw. ausgetrieben werden. Jemehr die Gelsubstanz A verdichtet worden ist, desto stärker ist darin die noch restierende Substanz B absorbiert.

Das Gerüste ($L^{koll.}$) zieht sich zusammen. Bei einem Wabenbau müssen die Wände entweder sich in Falten legen oder sich allseitig verkleinern, so daß jede Wabe ihre Form behält, jedoch verdickte Wände bekommen hat. Am wahrscheinlichsten ist es, daß beide Wirkungen stattfinden.

Dabei verschwinden die Räume. Die Substanz wird homogen, glasartig (mitunter hornartig) und durchsichtig oder wenigstens viel durchsichtiger wie es bei den Hydro-Alkohol-Äther- und anderen Gelen von Gelatine, bei geronnenem Eiweiß, bei Kieselsäure usw. beobachtet wird. Daß die Struktur dabei nicht zerstört wird, beweisen die Erscheinungen der Aufquellung (siehe unten S. 317). Auch kann das Zusammenfallen der Gewebeteile durch geeignete Mittel verhindert werden (siehe unten S. 320). Wenn auch der äußere Druck auf das Zusammenfallen dieser noch so beweglichen Gewebeteile während ihrer Austrocknung einen Einfluß haben (Bütschli), so ist es doch annehmbar, daß dabei eine Anziehung derselben aufeinander in das Spiel kommt.

Die Erscheinungen der Eintrocknung machen die Ansicht noch wahrscheinlicher, daß das Gel aus einem flüssig-festen Gerüstwerk besteht, und diese Liquidität (und damit seine Beweglichkeit) allmählich bei dem Eintrocknen verliert. Das sehr wasserhaltige Gel von SiO_2 kann in einem Mörser zerrieben werden und nachher wieder zu einem zusammenhängenden Klumpen zusammenfließen.[1]) Wird das Gel jedoch unter starkem Druck ausgepreßt, so daß der Wassergehalt bedeutend sinkt (z. B. bis zu $SiO_2 . 25(H_2O)$, was einem Gehalt von 11,16% SiO_2 entspricht), dann fließen die durch die Pressung entstandenen kleinen Klumpen nicht mehr zusammen. Bütschli beobachtete, daß die Kanten eines Würfels vom Gelatinehydrogel (welche bei dem Austrocknen schneller Wasser verlieren als die Seitenflächen) sich verdicken und fester werden, indem die Seitenflächen sich wölben; darauf sinken wieder die Seitenflächen ein.[2]) Frei aufgehängte Gelatineplatten erhalten durch dieselbe Ursache einen dicken

[1]) I. Abhandlung S. 205.
[2]) Bütschli I, S. 3, Fig. 1.

wulstförmigen Rand.[1]) Auch können bei ungleichmäßigem Austrocknen Zugspannungen entstehen, wodurch das mehr oder weniger entwässerte Gel reißt oder gesprengt wird, wenn es auf einmal in Wasser getaucht wird (siehe darüber die folgende Abhandlung).

X. Aufquellung der eingetrockneten Gele.

Die bei einer gewissen Temperatur eingetrockneten Gele quellen nicht immer bei derselben Temperatur wieder auf in der Flüssigkeit, worin sie entstanden waren.

Bei vielen organischen Hydrogelen, wie von Gelatine, Agar, Eiweiß, ist die Aufquellung in Wasser (resp. Alkohol usw.) beobachtet worden. Sie erhalten dann dasselbe Volumen und dieselbe Form und denselben Wassergehalt ganz oder annähernd zurück. Bei einer höheren Temperatur können sie wieder ganz flüssig werden (siehe oben S. 308). In diesem Falle bilden sie jedoch nicht eine wahre Lösung, denn die Flüssigkeit zeigt noch Opalisation und bleibt beim Dialysieren auf den Dialysator zurück.

Betrachtet man das Kolloid als ein Gerüstwerk, so absorbieren die Lamellen bei der Aufquellung wieder die Flüssigkeit und werden wieder flüssiger. Zu gleicher Zeit füllen sich die Zellen oder Waben mit der Flüssigkeit an.

Das Ganze dehnt sich aus, ohne Risse oder Spalten zu bekommen, wenn wenigstens die Austrocknung regelmäßig stattgefunden hat und keine Zugspannungen im Gewebe entstanden sind. Die Volumenvergrößerung, die einen bedeutenden Druck ausüben kann, weist auf erhebliche Lösungskräfte oder Anziehungskräfte, welche hier in das Spiel kommen. In dieser Hinsicht sind die Versuche von Bütschli wichtig über die Aufquellung von Gelstreifen, die durch mechanische Mittel bei ihrer Eintrocknung gedehnt waren.[2])

[1]) Bütschli I, S. 4, Fig. 2.

[2]) Streifen von Gelatinehydrogel, von geronnenem Eiweiß und von einer Gelatine-Ölemulsion wurden eingetrocknet, indem sie freihängend durch ein am unteren Ende angebrachtes Gewicht belastet waren. Sie schrumpften in der Breite und Dicke ein; die Länge vergrößerte sich etwas. Diese gedehnten Streifen quollen im Wasser derart auf, daß sie sich der ursprünglichen Gestalt wieder näherten. Die Ausdehnung war also in verschiedenen Richtungen verschieden; in der Längsrichtung fand eine Verkürzung statt.

Die Gelatinölemulsion zeigte die Erscheinungen am stärksten. Sie war bereitet aus gleichen Volumen, 10% Gelatinehydrogel und Olivenöl, und stellte also ein groberes Wabenwerk dar. Bütschli I S. 11—16.

Mit diesen Versuchen sind zu vergleichen diejenigen über Verkürzung

XI. Die Gele, die wenig oder nicht wieder aufquellen.

Viele eingetrockneten Gele quellen wenig oder gar nicht mehr auf in der Flüssigkeit, in welcher sie sich ursprünglich gebildet hatten. So Eisenoxyd, Alaunerde, Zinnoxyd usw. Die Flüssigkeit B vermag die zusammengefallenen, eingedickten und gewiß noch weiter modifizierten Wände nicht wieder in einer mehr flüssigen Zustand zurück zu versetzen, so daß sie nicht wieder das ursprüngliche Gel bilden[1]).

So z. B. absorbiert Kieselsäurehydrogel, woraus das Wasser bis zu 6—2 Mol. H_2O (auf 1 Mol. SiO_2)[2]) vor dem Umschlag bei 15° verdampft ist, nur $\pm 0{,}3 - \pm 0{,}5$ Moleküle H_2O und kann sich also nur wenig ausdehnen. Famintzin[3]) hat eine glashelle durchsichtige Membran von Kieselsäure bereitet, die (nach dem Eintrocknen) sich im Wasser nur um 5% wieder ausdehnte.

Die Gelsubstanz hat sich bei der allmählichen Entwässerung so modifiziert, daß sie das verlorene Wasser nur zu einem kleinen Teil wieder absorbieren kann[4]). Diese Modifizierung oder Abnahme des Absorptionsvermögens durch die Zeit oder durch Erhitzung habe ich ausführlich besprochen (I. Abhandl. S. 270—273, 277, 280—282). Andere Gele, wie die von As_2S_3 und andere Sulfüren, von Al_2O_3, SnO_2, Fe_2O_3 CuO, Cr_2O_3 usw. quellen auch nicht wieder auf. Sie erfahren selbst im aufgequollenen Zustande durch die Zeit, durch Erhitzen etc. derartige Modifikationen, daß ihr Absorptionsvermögen mehr und mehr abnimmt. Für SnO_2, CuO, Al_2O_3 habe ich solches nachgewiesen[5]).

Jedoch ist in denjenigen Hydrogelen, die nach dem Eintrocknen nicht wieder in Wasser aufquellen, in dem aufgequollenen Zustande

---

und Ausdehnung bei Erhöhung oder Erniedrigung der Temperaturen (Bütschli I S. 16—22). Auch diese sind mit der Annahme eines Zellen- oder Wabenbaues vereinbar.

[1]) Bei höherer Temperatur (die Mischungstemperatur) kann jedoch in gewissen Fällen, wenn das Gel nicht zu sehr modifiziert ist, Lösung stattfinden, welche dann als ein Zusammenfließen von $L_1^{koli.}$ mit L_2^{fl} aufzufassen ist. Bütschli weist darauf hin, daß die getrockneten Gele nicht aufquellen in Flüssigkeiten, worin sie nicht löslich sind. Harze, Kautschuk, Guttapercha quellen nicht auf in Wasser, wohl in Alkohol.

[2]) Das Gel enthält dann 35,7—62,5% SiO_2.

[3]) Bull. Acad. Petersbourg 29, 414 (1884).

[4]) Siehe die Kurve Z der Wiederwässerung des Hydrogels von SiO_2 (I. Abhandlung S. 223 usf.) und des Hydrogels von CuO, Fig. 1, S. 181.

[5]) s. Abschn. A dieses Buches, sowie Abschn. D S. 192.

das Wasser durch verschiedene andere Flüssigkeiten (Glyzerin, Essigsäure, Schwefelsäure usw.) ersetzbar, wie Graham zuerst gefunden hat. Eine kleine Menge Wasser wird freilich nicht ersetzt[1]), doch kann man diese zu einem Teil in der neuen Flüssigkeit gelöst denken. Wenn also das Gewebe noch halbflüssig ist, so können andere Flüssigkeiten das Wasser ersetzen; wenn sie sich verdickt und modifiziert haben, nicht mehr. Es kommt mir vor, daß auf dieselbe Weise die folgenden Beobachtungen von Bütschli zu erklären sind. Das Hydrogel von Gelatine und von Agar kann in ein Xylolgel und in ein Chloroformgel verwandelt werden, jedoch die zusammengezogenen modifizierten Lamellen des eingetrockneten Hydrogels können in Xylol und Chloroform nicht wieder aufquellen. Daß die zwei letzten Flüssigkeiten schwächer gebunden sind als Wasser, wird dadurch bewiesen, daß sie viel leichter auszupressen sind als das Wasser. Sie haben also nicht das Vermögen, das eingetrocknete, modifizierte Hydrogel wieder flüssiger zu machen.

Auch wenn das eingetrocknete Gel in der Flüssigkeit, worin es entstanden ist, nicht wieder aufquillt (eine Zurückkehr zum flüssigeren Zustande), kann eine geringe Menge einer dritten Substanz solches hervorbringen. Dafür sind zahlreiche Beispiele bekannt. Die Kieselsäuremembran von Famintzin (siehe oben S. 318) quoll in schwacher Kalilösung erst auf; nachher löste sie sich ganz zu einer kolloiden Lösung. Im allgemeinen gehört dazu das Peptisieren (Graham) der Gele, wodurch wieder eine kolloide Lösung entsteht.

XII. Die Entstehung von mit Luft gefüllten Hohlräumen bei der Austrocknung.

Gewöhnlich hält die Zusammenziehung oder das Einschrumpfen des Gels gleichen Schritt mit der Verdampfung der Flüssigkeit. Es müssen also die Lamellen sich so zusammenziehen und zusammenfallen, daß sie keine leere Räume zurücklassen. Das ist der Fall bei den Hydrogelen von Gelatine, Agar, Eiweiß (Bütschli), sowie bei der Kieselsäure vor dem Umschlag im Punkte O.[2])

In anderen Fällen, und durch geeignete Mittel, geschieht die Austrocknung derart, daß leere Räume entstehen, die Luft absorbieren, ohne daß Risse und Spalten entstehen.

---

[1]) Siehe Grahams Analysen und die von C. Hoitsema. I. Abhandlung S. 264.

[2]) I. Abhandlung S. 207.

Cohn beobachtete solches bei dem Tabaschir[1]). Ich habe der Erscheinung jetzt bei dem Hydrogel von SiO_2 nachgespürt, und gefunden, daß die absorbierte Luft unter starkem Druck verdichtet ist[2]). Bütschli beobachtete es beim Hydrogel von Gelatine, wenn er diesem eine Kugelform gab. Die äußeren Schichten trockneten schneller aus als die inneren. Von einem gewissen Zeitpunkte an war die oberflächliche Schicht so stark eingetrocknet, daß sie der weiteren Zusammenziehung genügenden Widerstand leistete; dadurch entstanden lufterfüllte Hohlräume im Innern, und zwar ohne Risse und Sprünge.

Auch wenn er ein 20proz. Hydrogel von Gelatine in ein Alkoholgel überführte, und im luftverdünnten Raum eintrocknen ließ, blieb die Volumverminderung aus; keine Risse oder Sprünge wurden sichtbar; dagegen entstanden kreideweiße Partien, die sich über das ganze Stück ausbreiteten. Weil das Gel durch absoluten Alkohol gehärtet wird, so ist es annehmbar, daß das Gerüste nach dieser Erhärtung und bei Abwesenheit des Luftdruckes nicht zusammenfiel, und daß das entleerte Gewebe (nach Bütschli Zellen oder Waben) später sich mit Luft füllte. Diese Luft trat heraus beim Eintauchen in Wasser, wobei sich das ursprüngliche Hydrogel wieder herstellte und zwar zu demselben Volumen und derselben Durchsichtigkeit[3]) wie vorher. Da das Hydrogel ein größeres Volumen hatte, als das daraus gebildete Alkoholgel, so fand auch noch Aufquellung statt.

Bei einem 5proz. Hydrogelwürfel gelang dieser Versuch nicht; das daraus gebildete Alkoholgel sank zusammen; die Lamellen waren zu dünn und zu biegsam. Wenn er jedoch in ein Terpentinölgel, noch besser in ein Xylolgel, übergeführt (welche Flüssigkeiten schneller als Wasser verdampfen) und darauf das Xylol verdampft wurde, so änderte er sein Volumen nicht, und der Versuch gelang wohl. Der Würfel wurde durch und durch kreideweiß (lufthaltig).

[1]) s. S. 262 usf.

[2]) Diese Untersuchung wird weiter unten beschrieben.

[3]) Bei diesem Versuch von Bütschli bleibt das folgende unerledigt: Bei Eintauchung in absoluten Alkohol oder in Xylol trat die Luft nicht heraus. Im ersten Fall war das Gel nach 24 Stunden merkbar aufgehellt, im zweiten Fall erst nach drei Tagen glasig durchsichtig geworden. War hier vielleicht die Luft erst zurückgehalten, und nur allmählich entwichen? Dies wäre möglich, wenn die absorbierte Luft durch den eindringenden absoluten Alkohol oder Xylol erst gelöst würde. Siehe darüber meine Beobachtungen bei der Kieselsäure, wo auch, jedoch rasch vorübergehend, die Luft durch das eindringende Wasser gelöst wird, in meiner nächstfolgenden Abhandlung.

Ein gleiches ließ sich durch Xylol bei Eiweiß und Agar erhalten. Nur wurde bei Agar eine Volumenverminderung beobachtet, die jedoch verhältnismäßig nicht groß war. Es ist merkwürdig, daß das eingetrocknete Xylolgel, beim Eintauchen in Wasser, seine Luft nur äußerst langsam entweichen ließ.

Das Entstehen dieser Hohlräume, die Luft oder andere gasförmige Stoffe (Jod usw.)[1]) absorbieren und unter starkem Kapillardruck verdichten, läßt sich sehr gut mit der Annahme vereinen, daß $L_1^{koll.}$ ein Gewebe von zusammenhängenden Lamellen darstellt.

XIII. Differenz des Lichtbrechungsvermögens zwischen L_1 und L_2.

Diese muß die Ursache sein der Opalisation, der Färbungen[2]), der schwächeren oder stärkeren weißen Trübung. Wenn das Gel beim Eintrocknen glashell durchsichtig wird, und die Substanz also optisch eins geworden ist, nimmt Bütschli an, daß die Struktur durch ihre äußerst geringe Abmessung unsichtbar geworden ist.

Wenn die Koagulation oder Gelbildung anfängt, zeigt sich eine Opalisation, die stärker wird, nachdem $L_1^{koll.}$ sich mehr und mehr von $L_2^{fl.}$ trennt, also an Flüssigkeit einbüßt: wenn L_2 sich wieder verflüssigt, nimmt auch die Opalisation ab. Von der Art der Flüssigkeit $L_2^{fl.}$ ist die Stärke der Trübung abhängig, weil die Differenz des Lichtbrechungsvermögen bei verschiedenen Flüssigkeiten eine andere ist. Viele Glyzeringele sind durchsichtiger als Hydrogele.

Eine weiße Farbe spricht für eine weiter fortgeschrittene Trennung zwischen Kolloid und Flüssigkeit, derart, daß sich das Kolloid mehr dem festen Zustand nähert; dabei kann das Gewebe sich verdichten.

Beim Eintrocknen, wenn $L_2^{fl.}$ verschwindet und auch $L_1^{koll.}$ Flüssigkeit verliert, und wenn keine leeren Räume entstehen, wird das Gel im allgemeinen glas- oder hornartig und durchsichtig. Es wird dies bisweilen schon, wenn es noch eine ziemlich große Menge der Flüssigkeit absorbiert hält, z. B. bei dem Hydrogel von SiO_2, wenn es noch 6—2 Mol. H_2O enthält. ($^2/_3$—$^1/_3$ des Gewichts.)

Für drei organische Gele fand Bütschli[3]):

---

[1]) Siehe I. Abhandlung IX, S. 265.

[2]) Auf diese Färbungen komme ich in der nächstfolgenden Abhandlung zurück.

[3]) Bütschli III, S. 43.

Hydrogels	Aufgequollen	Trocken
Gelatine[1])	Schwach weißtrübe und opak	Glashell, durchsichtig
Agar	Trübe (mehr als Gelatine)	Glasig, durchsichtig
Eiweiß	Weiß, undurchsichtig	Hell
Gummi		Hell

Wenn dagegen die Austrocknung in solcher Weise stattfindet, daß das Gerüst nicht ganz zusammenfällt, so daß von L_2 entleerte Räume überbleiben, welche Luft absorbieren, dann wird das Gel oft kreideweiß. Bütschli hat dies beobachtet bei Gelatine, Kollodium (durch Wasser geronnen), Agar, Eiweiß. Cohn bei Tabaschir[2]). Beim Eintauchen in eine Flüssigkeit (Wasser, Glyzerin, Alkohol, Schwefelsäure, Xylol usw.) entweicht die Luft, und die Stoffe bekommen das äußere Ansehen zurück, welches das entsprechende Gel bei seiner Bildung besaß.

Jedoch habe ich beobachtet: 1. daß die weiße Farbe oder Trübung bei dem Hydrogel von SiO_2 auch entstehen kann, wenn eine gewisse Änderung im Bau stattfindet (eine neue Koagulation), ohne daß noch leere Räume auftreten (im Umschlagspunkte O); 2. daß das Gel bei fortgesetzter Entwässerung wieder hell wird (Punkt O_1), obgleich doch die mit Luft erfüllten Räume vermehrt sind oder sich vergrößert haben[3]). Die oben erwähnte Änderung im Bau kann durch Einwirkung von Wasser unter erhöhten Dampfspannungen rückgängig gemacht werden, so daß die glashelle Beschaffenheit zurück erhalten wird.

Aus den gesamten Beobachtungen folgt, daß in den Lichterscheinungen, im Zusammenhang mit der Struktur des Gels, noch manches aufgeklärt werden muß. Jedenfalls sind sie mit einer Gewebestruktur der Gele vereinbar.

XIV. Zusammenfassung.

Die Gelbildung ist die Trennung einer Lösung anfänglich in zwei Flüssigkeiten, wovon die eine ($L_1^{koll.}$) einen größeren Zusammenhang hat (Viskosität) als die andere ($L_2^{fl.}$), und ein Gewebe bildet, daß

[1]) Durch die Überführung des Gelatinehydrogels in das Äthergel wurde es bald trübe und schließlich ganz weiß.

[2]) s. S. 262 usf.

[3]) Cohn meinte (nach Brewster), daß die Trübung erheischt, daß zwei Medien, Luft und Wasser, in den Räumen anwesend sind.

teilweise die zweite absorbiert hält, teilweise einschließt. Durch verschiedene Ursachen: der Einfluß einer dritten Substanz — die Zeit — die Verdampfung von $L_2^{fl.}$ — geht $L_1^{koll.}$ kontinuierlich in den festen Zustand über, bleibt amorph, und bildet schließlich eine glas- oder hornartige Substanz. Die Erscheinung der Überführung der Gele in ein Gel mit einer anderen Flüssigkeit — ihre osmotischen Eigenschaften — die Quellbarkeit — die Auspreßbarkeit — das Entstehen von Hohlräumen — der auf kontinuierliche Weise von Temperatur und Dampfdruck abhängige Gang der Verdampfung der Flüssigkeit (Wasser, Alkohol usw.) beim Eintrocknen, und bei der Wiederabsorption dieser Flüssigkeit — alle diese Erscheinungen lassen sich mit der Annahme eines zusammenhängenden Gewebes einer amorphen Substanz vereinbaren.

Nachschrift. Über die Sol- und Gelbildung teilte Herr Lobry de Bruyn in der Sitzung der Königl. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam vom 25. Juni 1898 eine Beobachtung mit, die, im Zusammenhang mit dem obigen, wichtig ist. Er hat ein gelbgefärbtes opalisierend-durchscheinendes Sol von Jodsilber gebildet, durch Vermischen einer warmen Lösung von Jodkalium in 5 oder 6% Gelatine mit einer ähnlichen warmen Lösung von Silbernitrat. Beim Abkühlen entsteht das Gel, ebenso gelb und opalisierend-durchsichtig, das also aus kolloiden Gelatine- und Silberteilchen besteht. Das Zusammenflocken (Koagulieren) des Jodsilbers zu einem Niederschlag wird durch die Gelatine verhindert, obgleich das anwesende Kaliumnitrat sonst die Flockung (Koagulation) befördert. Ähnliche Sole und Gele bereitete Herr Lobry de Bruyn von AgCl, Ag_2CrO_4, $PbCrO_4$, Berlinerblau, Au, Ag. Daß die chemischen Verbindungen AgJ usw. wirklich gebildet und kolloid sind, wurde durch die Bestimmung des elektr. Leitvermögens bewiesen.

G. Die Absorption. III.[1]

I. Die Hohlräume.

1. Einleitung.

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen über das Hydrogel von SiO_2[2]) schien es mir in der ersten Stelle erwünscht, nachzuspüren, in welchem Stadium der Entwässerung wasserleere Interstitien entstehen, und wie diese sich bei der Wiederwässerung verhalten.

Die Resultate der Beobachtungen reichen wohl nicht aus, um den ganzen Prozeß befriedigend zu erklären, werfen jedoch neues Licht auf die Erscheinung des Umschlages[3]) und damit auf die Konstitution des Gels.

Die Probesubstanz.

Die benutzten Gele waren teilweise die früher bereiteten[4]), teilweise wurden sie neu bereitet. Die letzten ergaben wieder dieselben Kurven[5]) $A\beta\downarrow$, $A\alpha\beta\downarrow$, $A\alpha\downarrow$, sowie $Z\alpha\uparrow\downarrow$, $Z\beta\uparrow$, $Z\gamma\uparrow\downarrow$, $Z\alpha\beta\downarrow$, mit den Punkten (Umschlag) O_1, O_0, O_2, O_3, die auf den Kurven in der vorigen Abhandlung Fig. 1—18 vorkommen. Zur Übersicht wiederhole ich hier die schematische Fig. 6. Auch wurden zwei Probesubstanzen benutzt, die bei der früheren Untersuchung den ganzen Gang der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung schon durchgemacht hatten[6]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 98 (1898).

[2]) Z. anorg. Chem. 13, 233—356 (1896). Im folgenden zitiere ich diese Abhandlung als: I. Abhandlung.

[3]) s. S. 194, 207, 215—217.

[4]) Siehe das Verzeichnis in I. Abhandlung Tabelle I S. 289.

[5]) Die Buchstaben und Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie in der I. Abhandlung. Siehe darüber S. 204.

[6]) Das Verzeichnis der untersuchten Gele kommt auf Tab. VIII (S. 358) vor. Ich unterlasse die Mitteilung der vielen auf allen diesen Kurven bestimmten Punkte und gebe diese nur für die Gele Nr. 107, 106, 89 auf

Eine Reihe von Gleichgewichtspunkten wurde auf den Kurven A↓, Z↑ und Z↓ erreicht, und jedesmal untersucht, welche Erscheinungen auftraten, wenn das Gel auf einmal unter Wasser getaucht, oder mit Wasser befeuchtet wurde. Die Beobachtung geschah sowohl vor wie nach der Behandlung mit Wasser, mit dem bloßen Auge (BA) wie unter dem Mikroskop (M)[1] (Vergrößerung 150 oder 300).

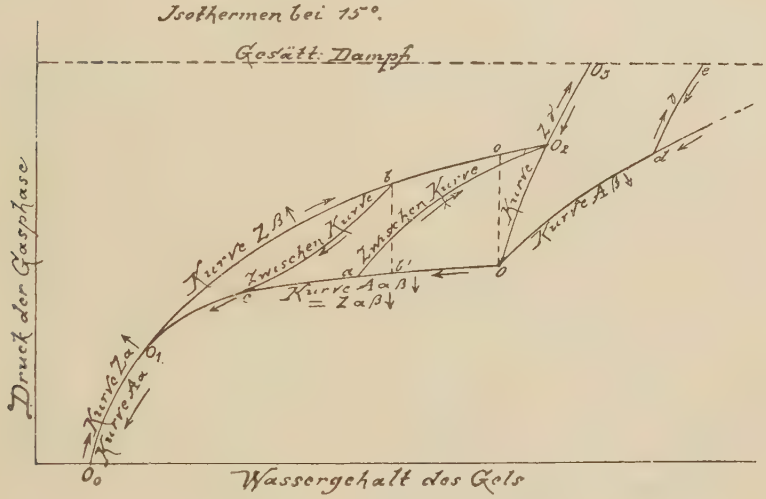


Fig. 1 (= Fig. 6 auf S. 232).

Ich unterlasse die Mitteilung der Hunderte von Beobachtungen und teile nur das Gesamtergebnis mit.

Tabelle X, XI, XII. Für die übrigen Gele sind bloß die besonderen Punkte in der Tabelle IX angegeben.

Nr. 91 zeigt den Einfluß des Alters auf dem Punkte O und auf der Größe von Aα↓. Nr. 92 desgleichen. Nr. 100, 101, 102 zeigen den Einfluß der langsameren Entwässerung an im Vergleich mit Nr. 95—99 und miteinander; denn die allmähliche Entwässerung nahm ihren Anfang bei den Dampfdrucken 12,2, 11,6, 10,6, 9,1 mm (Quecksilberdruck) und bei den Wassergehalten 6,0, 4,5, 3,0, 2,5 Mol. H_2O. Abweichend haben sich Nr. 93 und Nr. 94 betragen (jeder von einer besonderen Bereitung): Nr. 93 weil der Umschlag hoch und Nr. 94 weil der Umschlag sehr niedrig gewesen ist, ohne daß ich die Ursache davon noch spüren konnte. Sie bestätigen das über die Labilität in den Erscheinungen angeführte (siehe VI. S. 254 der I. Abhandlung).

[1]) Zur Abkürzung schreibe ich im folgenden stets für die Beobachtung mit dem bloßen Auge BA, und M für die Beobachtung unter dem Mikroskop.

2. Die Struktur.

Ist das Hydrogel A_1 aus einer 1proz. Kieselsäure-Lösung ausgeschieden, ausgewaschen mit viel Wasser und auf einem Kolatorium zu einem Klumpen zusammengeflossen, so hat es ein opalisierendes Aussehen. Es enthält dann noch 120—90 Mol. Wasser [1]). Wird es entwässert bis 2—1,5 H_2O (dem Punkte O), dann wird es allmählich glasartiger und durchscheinender. Bei dieser Entwässerung, namentlich im letzten Stadium, wird es heller, zuletzt wie ein durchsichtiges Glas.

Bütschli [2]) hat bei der stärksten Vergrößerung (1000 und mehr) weder bei dem gewässerten, noch bei dem getrockneten Gel eine Struktur beobachtet; doch sah er in einem gewissen Zeitpunkte der Entwässerung (durch Austrocknen an der Luft) plötzlich eine feinwabige Struktur auftreten, die jedoch nach wenigen Minuten unter Verblassen verschwand. Vermutlich hat er den Umschlagspunkt beobachtet, wobei das Gel trübe wird; es wäre allerdings sehr bemerkenswert, wenn diese Beobachtung durch neuere bestätigt würde [3]). Da er bei verschiedenen Gelen (s. II. Abhandlung S. 309) schon eine Struktur beobachtet hat, so hält er für wahrscheinlich, daß die Struktur des Kieselsäuregels sich durch ihre äußerst geringen Abmessungen, und dadurch, daß das Lichtbrechungsvermögen des Gewebes und der Flüssigkeit so wenig verschieden ist, sich der Beobachtung entzieht und nur unter besonderen Umständen sichtbar wird.

Behielt das Gel bei der Entwässerung ein mattes Aussehen, wie

---

[1]) s. S. 205.

[2]) Bütschli III, S. 242—244.

[3]) Bütschli sagt erst: „Trocknet man das Gel langsam ein, so sieht man die Struktur an vielen Stellen deutlich hervortreten. Bei stärkerer Austrocknung wird sie aber in der Regel wieder undeutlich. Dagegen zeigt das lufterfüllte Gel die Struktur ganz vortrefflich.“ Später sagt er: „Trockene Kieselsäure, lufthaltig, läßt keine Struktur erkennen. Wurde die im Wasser glasig gewordene Substanz unter dem Mikroskop langsam eingetrocknet, so trat in einem gewissen Zeitpunkt plötzlich eine feinwabige Struktur auf, die jedoch nur wenige Minuten sichtbar blieb und gänzlich unter Verblassen verschwand.“ Dasselbe beobachtete er an einem Tröpfchen der ursprünglichen Kieselsäurelösung, die auf dem Objektträger des Mikroskops eintrocknete. Die meist sehr zersprungene Kieselsäure war großenteils ganz durchsichtig glasig, nur hie und da an den Rändern wabig strukturiert. Hauchte er nun dieses Präparat einige Male an und verfolgte dann die Austrocknung unter dem Mikroskop, so konnte er die beschriebene Erscheinung regelmäßig wahrnehmen. (Bütschli III, S. 242—243.)

besonders Nr. 93 und 104 zeigten, dann war das nur eine Folge der Bereitung, und entsprach keineswegs einer Struktur[1]) des Kolloids.

3. Die Zugspannungen, die bei der Entwässerung auftreten.

Wurde das frische Gel bis zu ungefähr $6H_2O$ entwässert und dann auf einmal unter Wasser untergetaucht, so fing manchmal die Erscheinung des Berstens und Auseinandergesprengtwerdens der Gelstücke an. Eine Menge von 0,2 bis 0,5 H_2O wurde dabei aufgenommen, welche Menge graphisch den $A\gamma$-Kurven entspricht (siehe die *schemat.* Fig. 1). Erst bei einem Gehalt von $\pm 4H_2O$ fing die Erscheinung an. Es entstanden erst nur einzelne Risse, sodann, je nachdem das Gel weiter entwässert war und sich dem Punkte O näherte, wurde das Zerspalten stärker und ging schließlich in ein unter Zischen stattfindendes Auseinandersprengen in viele Stücke über. Das erhellt aus der folgenden

Tabelle I.

Dampfdruck mm Quecksilber	Wassergehalt Mol. H_2O	Aufgenommenes Wasser (*) Mol. H_2O	Eingetaucht	Befeuchtet
12	5,8	0,5	Nichts	Nichts
10^6	4,5	0,2	Ein einzelner Riß	Nichts
10^6	3,1	0,2	Einige Risse	Einzelne Risse
10	3,0	—	In Stücke geborsten	
9^1	2,5	0,4		Gespalten in größere Stücke
8^7	2,1	0,5	Zersprengt in Stücken	Gespalten in kleinere Stücke
7^2	$2,0^3$	$0,5^2$	Desgleichen	
7	1,9	—	Desgleichen noch stärker	
6^4	1,7	$0,4^3$		
6^0	1,7	$0,4^1$		

(*) Nach der Eintauchung oder Befeuchtung wurden die Stücke mit Fließpapier abgetrocknet und dann gewogen (III. Spalte). Die eingesogene Menge Wasser ergab sich fast derjenigen gleich, welche sonst aus gesättigtem Wasserdampf bei 15° absorbiert wurde.

[1]) Sie zeigten unter dem Mikroskop einen Wirrwarr von gekreiselten Linien oder von Drahtgebilden oder von gekreuzten feinen geraden Linien; diese blieben jedoch nach der Behandlung mit Wasser sichtbar. Nun waren ebendiese Gele bei der Bereitung, nach dem Zerreiben mit Wasser und dem Auswaschen, nicht wie die übrigen auf dem Koliertuch einige Tage sich

Wird der Klumpen mit einem sehr kleinen Tropfen Wasser vorsichtig und allmählich befeuchtet, dann ist die Erscheinung viel schwächer oder kann ganz verschwinden. Die kleinen und dünnen Parzellen von Nr. 93 erfuhren auch bei dem Untertauchen nur einzelne Spaltungen, die noch dünneren von Nr. 104 gar keine. Wie oben gesagt, waren diese Gele sogleich nach ihrer Bereitung in dünne Parzellen getrennt, ausgepreßt und der Entwässerung ausgesetzt worden.

Es ist also angezeigt, daß diese Spaltungen und Sprengungen nur eine Folge einer ungleichmäßigen Austrocknung sein können, wodurch Zugspannungen im Gewebe entstanden sind.

Bei diesem Eintauchen wird keine Luft aus dem Gel frei vor dem Umschlagspunkt, auch wenn dieser niedrig liegt.[1]) Daraus folgt, daß das Gewebe bei dem Wasserverlust auf der Kurve $A\beta\downarrow$ sich zusammenzieht, ohne daß leere Räume entstehen, so lange der Punkt O noch nicht erreicht ist. Also muß, bei der Wiederaufnahme von 0,3—0,5 Mol. Wasser (auf einem Punkte von A der $A\gamma$-Kurve entlang), eine Ausdehnung des Gewebes stattfinden. Die Wirkung ist umkehrbar, denn bei der Zurückkehr zu demselben Dampfdruck wird wieder derselbe Punkt auf der Kurve $A\beta\downarrow$ erreicht. Wenn die Stücke, die nach dieser Wiederwässerung durch Zersprengung entstanden sind, weiter entwässert werden, zeigen sie bei Wiederwässerung (von einem Punkte von $A\alpha\beta$ und von $A\alpha$ aus, selbst von $Z\beta$ aus) aufs neue Spaltung und Zersprengung, oft unter hörbarem Zischen und Krachen. Am Ende werden kleine Stücke erhalten, die sich nicht mehr spalten, wenn sie unter Wasser getaucht werden.

---

selbst überlassen, wobei die Flocken wieder zu einem Klumpen zusammenfließen, welcher aufs neue einen Zusammenhang erhält und nach einiger Zeit wieder durchsichtiger wird. Sie waren dagegen so schnell wie möglich in kleinen Parzellen auf einem gehärteten Filter ausgepreßt und sogleich in Behandlung genommen. Die Figuren waren eine Folge der mechanischen Behandlung, welche die dünnen Parzellen erfahren haben, oder sie waren kleine Spaltlinien zufolge einer raschen Eintrocknung. Die Drahtgeflechte an der Oberfläche, welche viele der dünnen und kleinen Parzellen von Nr. 104 zeigten, wären als Abdrucke des Filtergewebes zu betrachten.

[1]) Z. B.: Bei einem Gehalt von $1{,}3\,H_2O$ und einem Druck von 4 mm Nr. 94.

[2]) Z. B.: Bei Nr. 52, Nr. 91 Z und Nr. 103 wurde sogleich über Schwefelsäure entwässert. Bei Untertauchung wurde es unter Krachen zu Gries zersprengt. Die wieder entwässerten Parzellen zeigten nachher die Erscheinung des Zersprengens fast nicht mehr.

Daß die Erscheinung des Spaltens und Zersprengens einen Einfluß hat auf den Wassergehalt in den nachher erreichten Punkten der Kurven, habe ich nicht bemerken können.

Alles zusammengenommen kommt die Erscheinung des Zerspaltens der glasigen Konstitution oder Glasstruktur des Gels zu, und ist eben ein Beweis dafür. Wie beim Glase (durch Druck, Erhitzung oder Abkühlung) bewirkt eine unregelmäßige Zusammenziehung bei der Entwässerung Torsionen im Gelgewebe, welche bei der Wiederwässerung Spaltungen und Zersprengungen hervorbringen. Unregelmäßige Ausdehnungen bei der Wiederwässerung tun dasselbe. Wenn das Gel in dünnen kleinen Scheiben verteilt wird, bevor die Entwässerung so weit fortgeschritten ist, daß sie schon einige Festigkeit erhalten haben, oder wenn sie in kleine Parzellen gesprengt sind, so wird die Erscheinung abgeschwächt oder hört ganz auf.

Die Ausdehnungen und Zusammenziehungen finden dann auf regelmäßige Weise statt wie bei dünnen Glasteilen oder beim harten Glase.

Die Bruch- oder Spaltungsflächen zeigen unter M dieselbe Ansicht, wie solche bei Glas vorkommen. Dasselbe gilt von den Reihen von kleinen Spalten, die ich so oft an den rippenartigen Spaltungskanten von gesprengten Parzellen beobachtete. Sie bleiben bestehen nach der Wiederwässerung und gehören nicht zu der Struktur des Gewebes.

4. Der Umschlag und das Entstehen der wasserleeren Räume nach dem Umschlag.

Punkt O (der Umschlag). Diese Erscheinung, die stattfindet, wenn eine neue Kurve anfängt ($A\alpha\beta\downarrow$), deren Beschreibung auf S. 207 vorkommt, habe ich jetzt unter M beobachtet. Sie ließ sich am besten betrachten:

1. bei den 4 Jahre alten Gelstücken Nr. 52 Z, 54 Z, die früher den Gang der Entwässerung usw. wiederholt durchgemacht hatten, und bei den Gelen Nr. 91 und 106 von derselben Bereitung (der noch anwesende Vorrat war indessen 4 und 5 Jahre alt geworden), weil diese einen hohen Umschlag besaßen, der sich bei kleinen Parzellen schnell und ohne Spaltung vollzog. Sehr geeignet waren auch die dünnen Parzellen von Nr. 93. An einem Tage, wo im Zimmer der Hygrometer (Klinkerfueß) 66° anzeigte, und der Thermometer 21°, verlor die mit Wasser gesättigte Parzelle im Laufe einiger Minuten

so viel Wasser, daß sie an der Luft die Punkte O und O_1 erreichte, und also der ganze Prozeß unter dem M zu verfolgen war,[1])

2. durch das Erwärmen der mit Wasser gesättigten Parzelle auf 38° in einem Luftbade, wobei dieselbe jede Viertel- oder halbe Minute unter M betrachtet wurde.

In einem oder an mehreren Punkten tritt beim durchfallenden Licht eine gelbe Farbe auf, die sich über die ganze Masse ausbreitet und schnell intensiver wird. Bald wird die Parzelle undurchsichtig, und die Farbe verschwindet beim auffallenden Lichte; für B.A ist sie dann opakweiß (Punkt O).[2]) Darauf kommt eine rotgelbe Farbe zum Vorschein, die allmählich gelb, dann lichtgelb wird und schließlich verschwindet; im gleichen Maße wird die Substanz wieder durchsichtiger, am Ende hell (Punkt O_1). Dieses Spiel vollzieht sich in einigen Minuten und läßt sich beliebig wiederholen.

Wenn die Farbe beim durchfallenden Licht gelb ist, so ist sie mit B.A betrachtet, bläulich opalisierend.

Dieselben Farbenerscheinungen hat Schreinemakers in mei-

---

[1]) Bei 15° erfuhr Nr. 91 Z↓ nach einer wiederholten Wiederwässerung und Entwässerung den Umschlag schon bei 9 mm Dampfspannung und näherte sich bei 8^7 mm dem Punkte O_1. Nun entspricht ein Hygrometerstand von 66° ungefähr dem Dampfdruck von $\pm 8^6$ mm bei 15°. Die Temperatur war aber höher (21°). Die Dampfspannung des Gels nimmt mit der Temperatur etwas stärker zu als die der wasserhaltigen Schwefelsäure (S. 288). Der Wasserverlust war also bei 21° größer als bei 15°; bei 38° noch größer und schneller. Ich lasse hier die Bestimmungen der Punkte O und O_1 folgen.

Kurve Z↓ (Tabelle II).

Nr.	Punkt O (Umschlag)		Punkt O_1 (wieder hell geworden)	
	Gehalt Mol. H_2O	Druck mm	Gehalt Mol. H_2O	Druck mm
52	2,25	9,1	1,0—0,9	8,1
91	$\pm 2,3^5$	9,1	1,0—0,9	8,5
93	$\pm 2,0$	8,7	1,0—0,9	6,5

[2]) Wahrscheinlich hat Bütschli diesen Punkt der Entwässerung erreicht, als er bei stärkster Vergrößerung plötzlich eine wabenförmige Struktur auftreten sah, die jedoch gänzlich unter Verblassen verschwand (s. oben S. 326).

nem Laboratorium beobachtet[1]) bei dem Anfang einer Trennung von einer Flüssigkeit in zwei Schichten; besonders in der Nähe des Mischpunktes, wenn also die Zusammensetzung der zwei Flüssigkeiten noch wenig verschieden war (siehe S. 303). Diese Farben, sowohl bei den Gelen wie im letzten Falle beweisen, daß die sich ausscheidenden Teilchen Dimensionen besitzen, die der Größe der Lichtwellen entsprechen.

Diese Beobachtungen machen es noch sicherer als sich schon früher ergeben hatte, daß der Umschlag in der Spaltung des Gels in zwei Substanzen besteht, die ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen besitzen, welche Differenz bei O wieder ausgeglichen ist.

Hat der Umschlag stattgefunden, so fängt auch die Bildung der wasserleeren Räume an. Wie schon oben mitgeteilt, wird ihre Existenz abgeleitet aus den Luftblasen, die beim Eintauchen unter Wasser entweichen (B.A und M). Die verschiedenen Gele ($A\downarrow$ sowie $Z\downarrow$) wurden dabei bei stetig abnehmenden Drucken entwässert. Die jedesmalige Abnahme des Druckes betrug erst auf $A\alpha\beta\downarrow$ ungefähr 0,2—0,3 mm, auf $A\alpha\downarrow \pm 1$ mm; die jedesmalige Abnahme des Wassergehaltes auf $A\alpha\beta\downarrow \pm 0{,}4\,H_2O$, auf $A\alpha\downarrow \pm 0{,}15\,H_2O$. In jedem auf A oder Z erreichten Punkte wurden einige Parzellen (M und B.A) untersucht — mitunter ein größeres Stück. Das allgemeine Ergebnis ist das folgende:

Vor dem Umschlag, so lange das Gel noch hell und durchscheinend war, wurden keine Luftblasen nach Untertauchen unter Wasser beobachtet. Sobald es sich trübte, traten einige auf. Dies wurde durch eine genaue Untersuchung von allen auf S. 358 und 359 erwähnten Gelen an vielen Punkten der Entwässerungskurve $A\beta\downarrow$ bestimmt. Diese sämtlichen Gele besaßen sowohl einen niedrigen, als auch einen hohen Umschlagspunkt (bei einem Wassergehalt zwischen 2,3 und $1{,}3\,H_2O$ und einen Dampfdruck zwischen 8,9 und 4,3 mm).

Auch das Gel A_7 (Nr. 89)[2]), das jetzt 4 Jahre über einer verdünnten Schwefelsäure von 12,2 mm Dampfspannung gestanden hatte, wurde nach weiterer Entwässerung untersucht. Es hatte sich in der langen Zeit noch weiter modifiziert, denn es gab Zahlen, die niedriger

[1]) Diese Beobachtung wurde gemacht in zwei Gemischen von Phenol und wasserhaltigem Alkohol, wovon das eine homogen war über 46,4° und sich darunter trübte, das andere ebenso bei 51,9°.

[2]) Dieses Gel kommt vor auf Tabelle Xc (S. 298 I. Abhandlung) und auf Tabelle XI (S. 299).

waren als früher das Gel A_7, (derselben Bereitung) Nr. 90,[1]) das beim Anfang der Entwässerung 1 Jahr alt war. Bei diesem Gel war der Umschlag so hoch, daß er nicht bestimmbar und eigentlich (wie Seite 240—241 in der ersten Abhandlung demonstriert ist) im Verschwinden begriffen war, und sich dem Grenzfall näherte, der auf der schematischen Figur Nr. 10 gezeichnet ist (die obere Kurve). Dementsprechend war schon bei einem Gehalt von $\pm$ 5 H_2O (unter 11,6 mm erhalten), nach dem Untertauchen im Wasser, eine kleine Menge Luftblasen zu bemerken; bei dem Gehalt von 3,9 von 2,18 H_2O usw. wurde eine zunehmende Menge beobachtet.

Es fragt sich jetzt, ob die Trübung (die neue Koagulation) schon gleich mit einer Bildung von Hohlräumen anfängt. Aus den Beobachtungen folgt, daß sie nach dem Umschlag entstehen; und daß die Zahl der Luftblasen zunimmt, wie auch die Geschwindigkeit, womit sie freikommen: 1. je nachdem die Entwässerung fortgeschritten ist, 2. je nachdem der Umschlag bei höherem Gehalt stattgefunden hat (Tab. IX, Spalte 3).[2])

[1]) Siehe dessen Kurven A_7 und Z_7 auf Fig. 1 S. 214 der I. Abhandlung. Ich gebe hier die neue Zahlenreihe von Nr. 89 mit der früher von Nr. 90 erhaltenen.

Tabelle III.

Druck in mm	Nr. 89 Wassergehalt Mol. H_2O	Nr. 90 Wassergehalt Mol. H_2O
11[6]	$\pm$ 5	$\pm$ 5
10[6]	1,18	2,9
10	0,65	1,6[3]
9[1]	0,53	0,8
8[1]	0,43	0,6
6[2]	0,35	0,46
4[3]	0,28	0,38
1,9	0,22[5]	0,3
0	0,16	0,16

[2]) Es hält schwer, streng zu beweisen, daß gleich nach dem Umschlag in O noch gar keine hohlen Räume da sind, weil der Umschlag sich langsam vollzieht, und also schon gewisse Partien Wasser verlieren, während andere noch nicht umgeschlagen sind. Doch steht es aus den zahlreichen Beobachtungen fest, daß die Zahl der Hohlräume erst klein ist und auf $A\alpha\beta\downarrow$ (oder $Z\alpha\beta\downarrow$) schnell wächst mit dem verhältnismäßig großen Wasserverlust, der auf dieser Kurve stattfindet.

Das frische Gel Nr. 94 $A\downarrow$ (wie auch $Z\downarrow$) zeigte einen sehr niederen Umschlag; bei dem Gehalt von 1,5 H_2O, 1,44 H_2O (vor dem Umschlag) er-

Nach dem Umschlag also, wenn das Gel opak geworden, ist die Zahl noch gering. Die Zunahme dauert bis zu 0_0, wo der Wassergehalt auf 0,25—0,14 H_2O erniedrigt ist.

5. Die Ausfüllung der wasserleeren Räume mit Wasser bei der Wiederwässerung auf $Z\alpha\uparrow$ und $Z\beta\uparrow$.

Die luftführenden Räume füllen sich dabei unter dem zunehmenden Dampfdrucken mit Wasser aus. Denn je nachdem diese Wiederwässerung fortschreitet, wird die Entwickelung der Luftblasen gerin-

Tabelle IV. Wiederwässerung.

Folgenummer des Gels	Kurve A oder Z, oder beide. Umschlag bei einem Gehalt von Mol. H_2O	Die Erscheinung ist im Verschwinden begriffen bei einem Gehalt von Mol. H_2O	Sie hat schon ganz aufgehört bei einem Gehalt von Mol. H_2O	Wassergehalt im Punkte O_2 Mol. H_2O
89	± 5	5,3	5,6	—
106	2,3	$2,3^5$	2,5	2,5
52, 54	2,2—2,0	1,9	2,0	2,3
93	$\pm 2,0$	1,9	2,0	2,3
92	$\pm 2,0$	1,8	1,9	2,0
101	1,8	1,5—1,6	1,7	$\pm 1,9$
95, 96, 98	1,7—1,6	1,5	unter 1,7	$\pm 1,7$
107a	$1,5^5$	1,7	„ 1,8	1,9
103	1,5	1,4	„ 1,7	$\pm 1,8$
94	1,3	$\pm 1,3$	„ 1,5	1,6

ger, wenn das Gel in Wasser untergetaucht wird.[1]) Je höher der Umschlag eingetreten ist, um so später sind sie bei der Wiederwässerung wieder mit Wasser gefüllt.

In der Nähe vom Punkte O_2 sind also alle wasserleeren Räume verschwunden.

---

gaben die glashellen Körner noch keine Luftblasen. Diese zeigten sich, als der Gehalt 1,2 H_2O erreicht war; der Umschlag hatte schon stattgefunden; die Farbe war gelb (M). Im Punkte O_0 war die Menge Blasen sehr vermehrt, jedoch geringer als bei den alten und stark modifizierten Gelen Nr. 52 und 91, die einen hohen Umschlag besaßen (bei einem Gehalt von ungefähr 2,2—2,3 H_2O). Auf der ganzen Strecke zwischen O und O_0 war die Luftblasenentwicklung bei Nr. 52 und 91 stärker als bei Nr. 94.

[1]) Beobachtet bei den verschiedenen Gelen, jedesmal nach Zunahme des absorbierten Wassers mit 0,1—0,2 Mol. H_2O unter den entsprechenden Dampfdrucken zwischen O_0 und O_3.

6. Die Erscheinung der austretenden Luftblasen bei dem Untertauchen unter Wasser.

Diese Erscheinung ließ sich am besten bei den dünnen und flachen Parzellen von Nr. 104 und Nr. 93 beobachten, die nicht zersprangen oder zerspalteten; oder bei solchen kleinen Sprengstücken der übrigen Gele, die dabei nicht weiter zerklüftet wurden.

Das Einsaugen des Wassers läßt sich mit B.A und M verfolgen. Man sieht den schwarzen Wasserrand vom Umkreis der Parzelle nach innen eindringen, auf solche Weise, daß der Wasserrand die Figur der Parzelle (rund, oval, dreieckig oder vieleckig) annimmt, und sich beim Einsaugen verkleinert bis er in der Mitte verschwindet.

Oft sah ich dabei (B.A) eine bläuliche Farbe vorübergehend auftreten, dem Eintreten des Wassers folgend.[1]) Es dauert einige Sekunden bevor die Luftblasen herauskommen, meistens erst an den Rändern oder dünnsten Teilen der Parzellen; danach aus vielen Punkten an der oberen und der unteren Oberfläche. Allmählich sind sie ziemlich regelmäßig über die ganze Parzelle zerstreut, wie besonders bei 93 und 104, so daß diese durch die Luftblasen eingehüllt erscheint. Die kleinen Blasen wachsen sichtbar, wie ich oft ganz deutlich beobachtet habe, und entschlüpfen, wenn sie eine gewisse Größe erhalten haben. Dieses Austreten und Wachsen der Luftblasen nimmt die Zeit von einigen Minuten in Anspruch, namentlich wenn das Gel weit entwässert ist. Die Räume, woraus die Blasen hervortreten, sind nicht sichtbar; sie sind von zu geringer Abmessung.

Aus diesen Erscheinungen läßt sich als höchst wahrscheinlich das Folgende ableiten:

Das absorbierte Wasser löst unter dem starken Kapillardruck zuerst die in den wasserleeren Räumen enthaltene Luft auf. Die schnell vorübergehende blaue Trübung entspricht dann dem ersten Augenblick, wenn die Luft noch nicht ganz gelöst ist. Darauf tritt an der ganzen Oberfläche, besonders an den Rändern, wo Bruchflächen sind, die zuerst gelöste Luft in kleinen Blasen aus, indem sie aus dem für Luft permeabelen Gewebe nach außen diffundiert, wo der Druck geringer ist.

Wenn die Luft nicht überall in den kleinsten Blasen, sondern stel-

---

[1]) Namentlich am Punkte O bei den flachen, dünnen Parzellen von Nr. 93, 91. Auch bei Nr. 103, 100, 99, 98, 52 an verschiedenen Punkten der Kurve (Wassergehalt 0,35, 0,5, 0,7, 0,9, 1,1, 1,2, 1,3 H_2O).

lenweise in größeren Blasen auftritt, so muß man annehmen, daß in diesem Falle einzelne Teile durchlässiger sind als andere. Aus dem Wasser, das die Hohlräume nach dem Untertauchen ausgefüllt hat, diffundiert dann die unter starkem Druck gelöste Luft allmählich nach diesen Stellen an der Oberfläche hin, und so vermehren sich an solchen Stellen die Blasen und wachsen an Größe.

Die Abweichungen von dem obigen normalen Gang, die ich oft beobachtet habe und zwar bei nicht dünnflächigen Stücken derjenigen Gele, welche beim Untertauchen unter Wasser auseinander sprangen oder sich spalteten, lassen sich nach meiner Ansicht daraus erklären:

1. daß diese Stücke sich während der Beobachtung spalteten;

2. daß sie durch die Spaltungen bei früheren Eintauchungen sichtbare Spalten oder Höhlen erhalten hatten, die enge Kanäle mit kleinen Mundöffnungen bildeten. Auch können flache Hohlräume zwischen zwei aufeinanderliegenden Spaltflächen entstanden sein.

Im ersten Fall sah ich oft zwischen den gespaltenen Stücken oder aus den Spalten (also aus den neuen Bruchflächen) erst kleine, bisweilen größere Blasen entweichen. Oft kam eine ganze Reihe von Blasen[1]). Nachher folgte immer die gewöhnliche Erscheinung.

Eine andere Parzelle desselben Gels, das sich nicht zerspaltete, zeigte nur die gewöhnliche Erscheinung, d. h. die gleichmäßige Bedeckung mit allmählich austretenden kleinen Luftblasen.[2])

Im zweiten Fall kommt nicht allein die kleine Menge Luft, die in diesen sichtbaren Spalten oder Kanälen enthalten ist, zuerst heraus, sondern darin sammelt sich die aus dem umringenden Gewebe allmählich austretende Luft. Dadurch kann die Blasenentwicklung an solchen Stellen eine Zeitlang anhalten. Jedoch tritt daneben die normale Blasenentwickelung aus dem Gelgewebe immer auf,

---

[1]) Unter anderen beobachtet bei Nr. 92 (Wassergehalt 0,44 H_2O). Eine sehr dünne Längsspalte entstand in der Mitte einer Parzelle, die jedoch an beiden Seiten den Umkreis nicht erreichte. Aus der Mitte dieser Spalte, wo eine ganz kleine Mündung sichtbar war, kam eine Reihe von Blasen heraus. Dasselbe ist beobachtet bei Nr. 92 (Gehalt 0,66 H_2O), ähnliches bei Nr. 95 (Gehalt 0,48 H_2O). Bei einer Parzelle von Nr. 91 (0,8 H_2O) entstand auf einer Spalte eine Blase, die riesengroß wurde.

[2]) Unter anderen beobachtet bei Nr. 54 mit dem Wassergehalt 0,54 H_2O.

welche in diesem Fall selbstverständlich schwächer ist. Eine Menge solcher Fälle habe ich beobachtet.[1])

Die abweichenden Erscheinungen sind also kein Beweis gegen die Annahme, daß die Interstitien oder Hohlräume, die auf $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha\downarrow$ Wasser verlieren und Luft absorbieren, das ganze Gelgewebe erfüllen.

---

[1]) Eine Reihe von Luftblasen kamen hervor:

a) Aus gewissen Stellen am Rande einer Spaltungsfläche. Hier ragte entweder eine Bruchfläche in der Mitte einer Parzelle hervor, oder es bestand ein enger Raum zwischen zwei aufeinanderruhenden Flächen eines horizontal gespaltenen Stückes (Nr. 93 0,5 H_2O, Nr. 99 0,46 und 0,7 H_2O usw.). Bisweilen habe ich mehrere Reihen von Blasen sich durch das Wasser in diesem Raum bewegen sehen.

b) Aus feinen Rissen, die eine ganz kleine Mündung zeigten, entweder am Rande oder an der Oberfläche; aus diesen Mündungen kamen Blasen, die eine Zeit wuchsen und dann entschlüpften (Nr. 94, 98 usw.).

c) Aus sehr kleinen Mündungen, die sich als schwarze Punkte hervortaten, sobald eine Luftblase anfing herauszutreten, ohne daß ein Zuleitungskanal zu sehen war.

d) Aus inneren Kanälen, welche an der Oberfläche ausmündeten. Bisweilen war am Anfang des inneren Kanälchens eine innere Höhle sichtbar.

Die sehr kleinen Blasen, die sich mit schwarzer Farbe durch den Kanal bewegen, hatten oft eine zylinder- oder schlangenförmige verlängerte Gestalt oder kamen in dieser Form aus der Mündung heraus, wonach sie die Kugelform annahmen, und oft durch die neu austretenden Bläschen wuchsen. Zeigte sich eine Höhle am Anfang oder in dem Lauf des Kanals, so war diese Höhle teilweise mit Luft, teilweise mit Wasser gefüllt. Die aus dem Gewebe in die Höhle sich ansammelnde Luftblase wuchs, drängte das Wasser zurück, bewegte sich dann als eine schwarze Linie durch den Kanal und entwich aus der Mündung, wonach das Wasser in die Höhle zurückfloß. Dieses Spiel wiederholte sich eine Zeitlang. (Beobachtet bei verschiedenen Parzellen, von Nr. 94 als der Wassergehalt betrug 0,2 Mol., Nr. 91 0,9 H_2O, Nr. 92 0,34 H_2O, Nr. 98 0,6 H_2O, Nr. 99 0,46 und 0,74 H_2O usw.)

e) Aus einer größeren Höhle in der Mitte einer Parzelle. Beim Gel 52 (Wassergehalt 0,5 H_2O), der noch fast 2 Mol. H_2O beim Untertauchen in Wasser absorbierte, beobachtete ich einmal, daß das Gelgewebe seine Luft größtenteils darin entleerte. Eine geräumige Zeit entwichen daraus Luftblasen mit abnehmender Geschwindigkeit. Nachdem der erste schnelle Strom vorbei war, zählte ich noch nahe an 100 Luftblasen; dennoch folgte noch eine Umhüllung des Stückes mit kleinen Luftblasen. Nur ein Teil der zuerst entwickelten Blasen kann aus der Höhle herkömmlich gewesen sein, die übrigen müssen aus dem Gewebe gekommen sein und in die Höhle sich entleert haben.

7. Die Volumenänderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung.

Das spez. Gewicht des Gels, in jedem Stadium der Entwässerung oder Wiederwässerung konnte weder im Pyknometer noch mit der hydrostatischen Wage bestimmt werden, weil das Gel Flüssigkeit einsaugt, und nicht mit einer schützenden Schicht überzogen werden kann.

Ich habe mich also beschränken müssen auf annähernde Messungen von gewogenen Stücken. Die Stücken wurden so gut wie möglich in parallelopipedischer Form aus großen Klumpen des Gels geschnitten; auch wurden auf einem großen Stück Linien gezeichnet, und diese jedesmal gemessen.

Benutzt wurden:

1. Zwei Stücke vom frischen Gel A, (Nr. 107, b und c) mit niedrigem Umschlag (bei 5 mm Dampfdruck und $1{,}5^5 H_2O$ Gehalt).

2. Zwei große Stücke vom 5 Jahre alten Gel A (Nr. 106, b und c) mit hohem Umschlag (bei 8,9 mm Dampfdruck und $2{,}3 H_2O$ Gehalt).

Volumenänderungen auf den Kurven: $A\alpha\beta$ und $A\alpha\downarrow$, $Z\alpha\uparrow$ und $Z\beta\uparrow$. Die Versuche sind in den Tabellen XIV und XV zusammengestellt. Sie enthalten den Wassergehalt des Gels, das gemessene Volumen, und das spez. Gewicht aus diesem Volumen und der jedesmaligen Wägung abgeleitet. Daneben (4. Spalte) steht das spez. Gewicht, das sich berechnen läßt, wenn man für das Volumen anrechnet: die Summe vom Volumen der wasserfreien Kieselsäure $\frac{\text{Gewicht } SiO_2}{2{,}2}$ und dem Volumen des Wassers.

Es stellte sich nun heraus, daß die Stücke, welche ursprünglich ein Volumen hatten:

Gemäß der Messung			Gemäß der oben genannten Berechnung			
Nr. 107b A_1 frisch	Nr. 107c A_1 frisch	Nr. 105b A_1 5 Jahre alt	Nr. 107b A_1 frisch	Nr. 107c A_1 frisch	Nr. 105b A_1 5 Jahre alt	Nr. 105c A_1 5 Jahre alt
ccm $\pm$ 21	$\pm$ 29	—	20,89	29,26	43,5	62

nach der Entwässerung bis zum Umschlag O eingeschrumpft waren zu:

ccm $\pm$ 0,5[2]	0,7[3]	3,6	0,52[4]	0,72[5]	3,68	6,64

und dann keine meßbare Volumenänderung erfuhren, weder bei der Entwässerung zwischen O und O_0, noch bei der Wiederwässerung zwischen O_1 und O_2.

Die Übereinstimmung des aus der Wägung und Messung abgeleiteten spez. Gewichts mit dem berechneten (Spalte 3 und 4), vom Anfang der Entwässerung bis zum Umschlag, beweist, daß die Gelsubstanz bei der Entwässerung, bis zum Punkte O, so viel an Volumen verliert als Wasser verdampft. Das Gewebe schrumpft also fortwährend zusammen ohne porös zu werden.

Die zunehmenden Differenzen dieser Zahlen dagegen bei der Entwässerung nach dem Umschlag, zwischen O und O_0, welche Differenzen wieder abnehmen bei der Wiederwässerung (von O_0 bis O_2), beweisen: daß das Gewebe zunehmend porös wird, und daß bei der Wiederwässerung die Poren sich wieder mit Wasser anfüllen.

Ein gleiches Ergebnis wurde erhalten bei der Messung von sieben bei 15° entwässerten Stücken (siehe die zwei letzten Spalten in der Tabelle XVII). Auch wurde die Differenz bestimmt, zwischen dem beobachteten[1]) Volumen Gelsubstanz in diesen Stücken, nachdem sie in Wasser untergetaucht waren, und dem berechneten Volumen[2]) derselben (siehe die achte Spalte von Tabelle XVII). Da man annehmen darf, daß das in dem bei 15° entwässerten Gel bei Eintauchung absorbierte Wasser sein Volumen nicht ändert, so muß diese Differenz die Volumenänderung des Gewebes selbst angeben. Wie man sieht, sind die kleinen Differenzen positiv und negativ, und liegen also innerhalb der Versuchsfehler.[3])

Jedoch diese und die vorher erwähnten Messungen sind nicht genau genug, um auszuweisen, ob das Gelgewebe auf $A\alpha\beta$ und $A\alpha\downarrow$, und auf $Z\alpha$ und $Z\beta\uparrow$ geringe Volumenänderungen erfährt, welche die zweite Dezimale des spez. Gewichtes beeinflussen.

Es kommt mir nicht unwahrscheinlich vor, daß das Gewebe bei

---

[1]) Dieses Volumen wurde beobachtet bei der Bestimmung der in dem entwässerten Gel absorbierten Luft. Siehe die Beschreibung der Versuche S. 340.

[2]) Dieses Volumen wurde berechnet unter der Voraussetzung, daß es der Summe der Volumina der Kieselsäure (SiO_2) und des Wassers gleich war. Die bei 15° entwässerten Gele enthielten noch kleine Mengen Wasser, welche in Rechnung gezogen sind.

[3]) In den Versuchen II von Nr. 106 und I von Nr. 107, welche zuletzt eingestellt wurden und am genauesten ausfielen, sind die Differenzen am kleinsten.

dieser Entwässerung eine geringe Ausdehnung erfährt, dagegen bei dieser Wiederwässerung eine entsprechende Zusammenziehung. Die Erscheinung der Hysteresis würde dann damit in Zusammenhang stehen, wie auch die Wärmetönung, die bei der Absorption von Flüssigkeiten durch poröse Pulver und also auch durch Kieselsäure beobachtet ist.

Rodewald[1]) hat neuerdings beobachtet, daß Amylum (schwefelsäuretrocken) sich zusammenzieht, wenn es Wasser, bis zu 31 %, absorbiert, und sich wieder ausdehnt, wenn es dieses Wasser verliert. Aus höchst genauen Bestimmungen leitet er eine Zunahme von 7,3 % des Volums ab, wenn das lufttrockene Amylum über Schwefelsäure 16,33 % seines Gewichts an Wasser verliert.

8. Das Volumen der Hohlräume und der absorbierten Luft.

Cohn hat die wasserleeren Räume bestimmt bei Tabaschir, dem Kieselsäurehydrogel aus Bambus (I. Abhandlung S. 264) und dafür ein Volumen gefunden, das $^3/_4$ des Kieselsäurevolumens betrug.

Ich habe das Volumen der ausgetretenen Luft bestimmt bei den schon oben erwähnten Gelen Nr. 107 und 106, und ein drittes Gel Nr. 105, das 6 Monate alt war und den Umschlagspunkt O hatte, bei einem Dampfdruck von 7,9 mm und bei einem Wassergehalt von ungefähr $2^1/_4\ H_2O$.

Die Gele werden bei stetig abnehmendem Drucke und zuletzt über Schwefelsäure entwässert. Die zwei letzten hatten den Vorzug, daß die Stücke beim Untertauchen in Wasser nicht zersprangen oder sich spalteten. Alle enthielten wenig oder keine sichtbaren Risse oder Höhlen.

Einige gewogene Klumpen (Tab. XVII, Spalte 1) wurden hintereinander in ein geteiltes Rohr gebracht, das mit Wasser gefüllt und durch Quecksilber abgesperrt war. Die jedesmal entweichende Luft wurde gemessen und dieses Volumen auf 760 mm Druck umgerechnet (Tab. XVII, Spalte 2). Auch wurde gemessen, welches Volumen die Gelsubstanz der eingetragenen Stücke selbst im Wasser einnahm.[2])

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 24, 193 (1897).

[2]) Durch Messung der Wassersäule vor und nach dem Einbringen der Gelstücke. Dabei wurde vorausgesetzt, daß das absorbierte Wasser sein Volumen nicht änderte. Die gemessenen Volumina wurden verglichen mit den berechneten Volumina. Die Differenzen sind schon erwähnt auf S. 338.

Schließlich wurden die mit Wasser durchtränkten Stücke herausgeholt, schnell mit Fließpapier abgewischt und gewogen, woraus die absorbierte Menge Wasser bekannt wurde (Tab. XVII, Spalte 3). Wenn das spez. Gewicht des entwässerten Gels genau zu bestimmen wäre, dann würden auch die Hohlräume in O_0 genau zu berechnen sein. Jedoch hatte ich nur angenäherte Zahlen des spez. Gewichts zur Verfügung (s. unten Fußnote). Auf zwei Wegen habe ich versucht, angenäherte Werte des Volumens der Hohlräume zu erhalten.

Erste Methode:

Die Messungen ergaben für das spez. Gewicht der bei 15° entwässerten Gelstücke:

	Nr. 107 A_1 frisch.	Nr. 105 A_1 6 Monat alt.	Nr. 106 A_1 5 Jahre alt.
Spez. Gewicht	$\pm 1{,}17$ $\pm 1{,}19$	$\pm 1{,}05$	$\pm 0{,}9$

Nimmt man nun für das spez. Gewicht der bei 15° entwässerten Gelsubstanz im Punkte O_0 selbst die Werte:[1])

$2{,}00^2$ $2{,}04^2$ $2{,}09^8$

so erhält man für das Volumen der Hohlräume auf 1 Volumen Gelsubstanz.[2])

$0{,}71^1$ $0{,}94$ $1{,}25$
$0{,}68^2$

---

[1]) Das spez. Gewicht der wasserfreien Kieselsäure SiO_2 ist 2,2, also berechnet sich das spez. Gewicht der Gelsubstanz von Nr. 107 auf

$$\text{spez. Gewicht von } SiO_2 \cdot 0{,}30\,H_2O = \frac{60 + 0{,}30 \times 18}{\frac{60}{2{,}2} + 0{,}30 \times 18} = 2{,}00^2$$

falls man den wahrscheinlichen Einfluß der kleinen Menge Wasser auf das Volumen vernachlässigt und dasselbe der Summe der Volumina von SiO_2 und H_2O also gleichstellt. Die Gele Nr. 106 und 105 hatten bei 15° entwässert die Zusammensetzung SiO_2 $0{,}23\,H_2O$ und SiO_2 $0{,}14\,H_2O$. Die Korrektion für das spez. Gewicht des Wassers bei 15° ist nicht berücksichtigt, weil die Genauigkeit der Bestimmungen dafür nicht groß genug war.

[2]) Bezeichnet man mit:

a das spez. Gewicht der Gelsubstanz, so ist das spez. Volumen $= \frac{1}{a}$.

b das spez. Gewicht der Gele mit den Hohlräumen, so ist das

Zweite Methode:

Aus den Versuchen wurde abgeleitet (S. 333), daß in dem entwässerten Gel die Hohlräume wieder mit Wasser angefüllt sind, wenn soviel Wasser absorbiert ist, als mit dem Gehalt in O (dem Umschlagspunkt, von wo aus die Hohlräume entstanden sind) ungefähr übereinstimmt.

Diese betragen auf 1 Mol. SiO_2

von Nr. 107 A_1 frisch $1{,}5^5 - 0{,}3 = 1{,}25$ Mol. H_2O.
„ Nr. 105 A_1 6 Mon. alt $2{,}0 - 0{,}23 = 1{,}77$ Mol. H_2O.
„ Nr. 106 A_1 2 Jahre alt $2{,}2 - 0{,}14 + 2{,}16$ Mol. H_2O.

Stellt man also, daß das Volumen dieses Wassers dem Volumen der Hohlräume entspricht, dann ist damit das spez. Gewicht der entwässerten Kieselsäure (im Punkte O_0 der Kurve) zu berechnen.[1])

	A_1 frisch	A_1 $^1/_2$ Jahr alt	A_7 5 Jahre alt.
Spez. Gewicht	$1{,}18^5$	$1{,}00^8$	$0{,}90^6$

Diese spez. Gewichte sind wenig verschieden von den obigen (S. 340), die aus der Wägung und Messung der Gelstücke abgeleitet sind; sie bestätigen, daß die Volumenänderung des Kolloids durch die Wasserabsorption nicht groß sein kann.

$$\text{spez. Volumen} = \frac{1}{b}.$$

Also ist das spez. Volumen der Hohlräume, wenn man keine Volumenänderung in Rechnung bringt:

$$\frac{1}{b} - \frac{1}{a}.$$

Also das Verhältnis:

$$\frac{\text{spec. Vol. Höhlen}}{\text{spez. Vol. Gelsubstanz}} = \frac{\frac{1}{b} - \frac{1}{a}}{\frac{1}{a}} = \frac{a}{b} - 1.$$

Dieses Verhältnis beträgt für Nr. 107

$$\text{nach Versuch II: } \frac{2{,}00^2}{1{,}17} - 1 = 0{,}71^1,$$

$$\text{nach Versuch II: } \frac{2{,}00^2}{1{,}19} - 1 = 0{,}68^2.$$

[1]) Stellt man ihr Volumen der Summe der Volumen 1. der ganz wasserfreien Kieselsäure $= \frac{2{,}2}{60} = 27{,}27$, 2. der kleinen Menge noch anwesenden Wassers, und 3. der Hohlräume gleich, und vernachlässigt man die kleine Volumenänderung des Kolloids, welche durch die Wasserabsorption hervorgebracht werden kann, so bekommt man:

$$\text{spez. Gewicht von Nr. 107} = \frac{60 + 0{,}30 \times 18}{27{,}27 + (0{,}30 + 1{,}25)\ 18} = 1{,}18^5 \text{ usw.}$$

Das Verhältnis der Hohlräume zum Volum der entwässerten Kieselsäure (im Punkt O_0) wird nach obiger Annahme berechnet[1]) auf:

0,68[9] 1,01 1,30

welche Zahlen auch wieder nahe übereinkommen mit den obigen, die mit Hilfe der aus der Messung der Gelstücke abgeleiteten spez. Gewichte berechnet sind (S. 340).

Mit Hilfe dieser Zahlen lassen sich die Volume der Hohlräume berechnen (Spalte 6).[2]) Aus den Zahlen der Spalte 2 und 6 läßt sich das Volumen Luft berechnen, welches in 1 Volumen der Hohlräume (nach der zweiten Methode berechnet) absorbiert ist (Spalte 7). Die folgende Tabelle gibt die Übersicht, sowohl wenn die Hohlräume nach der ersten (a) wie nach der zweiten Methode (b) berechnet sind[3]).

Luftvolum in einem Vol.-Hohlraum absorbiert:

		a	b
A_1	Frisch	4,2[5]	4,2
A_1	6 Monate alt	2,6[5]	2,8[5]
A_1	5 Jahre alt	2,0[6]	2,1[4]

Die Luft ist also absorbiert unter $4^1/_4$, $2^2/_3$ und 2 Atmosphären Kapillardruck. Bei A_7 (Nr. 89) muß die Verdichtung der Luft unter 2 Atmosphären betragen. Einzelne kleinen Spalten und sichtbaren Höhlen, welche sich in den Gelstücken befinden mögen, können auf dieses Resultat nur einen geringen Einfluß haben. Da die Luft, die sie enthalten, wenig oder nicht verdichtet ist, so würden sie die wahre Absorptionszahl etwas herabdrücken.

Auch der Einfluß der geringen wahrscheinlichen Ausdehnung der Gelsubstanz (bei der Entwässerung zwischen O und O_0) auf diese Zahlen kann nur von untergeordneter Größe sein. Es ist also konstatiert, daß die Absorptionskraft (kapillare Anziehung) die Luft mit einem Druck von 4—2 Atmosphären in diesen Gels absorbiert hält.

---

[1]) Z. B. für A_1 frisch (Nr. 107) $\frac{1{,}25 \times 18}{27{,}27 + 0{,}3 \times 18} = 0{,}689$ usw.

[2]) Die Summe der Volumen von Spalte 4 und 5, in jedem Versuch, wird mit dem entsprechenden Faktor (0,689 für Nr. 107 usw.) multipliziert.

[3]) Diese Hohlräume wurden berechnet durch Multiplikation der Summe der Volumen (Spalte 4 und 5) mit den entsprechenden Faktoren, die gemäß der Wägung und Messung berechnet sind.

9. Einfluß der Modifikationen der Gele.

Die erhaltenen Resultate lehren Neues über die Modifikationen des Gels, welche hervorgebracht werden[1]) durch:

1. die Konzentration der Flüssigkeit, worin das Gel sich gebildet hat (A_1, A_3, A_5, A_7),

2. den langsamen Gang der Entwässerung[2]),

3. die Wirkung der Zeit im (noch nicht entwässerten) Gel.

Es ergibt sich daraus, wie diese Modifikationen das Porenvolumen und die Absorptionskraft für Gase und Flüssigkeiten abändern.

Die Tabelle V und VI macht das übersichtlich.

Diese Tabelle zeigt, daß das frische Gel, das sich in der meist verdünnten Lösung gebildet hat und schnell entwässert ist, den niedrigsten Umschlag, die höchste α-Kurve, und damit das kleinste Porenvolumen (Spalte 1) erhält; es absorbiert jedoch die meiste Luft (Sp. 2) in diesen Poren. Sein Absorptionsvermögen für Wasser und für Luft ist also am größten.

Je nachdem nun das Gel in einer konzentrierteren Flüssigkeit gebildet ist (A_1, A_7), oder langsamer entwässert wird, oder durch die Zeit mehr modifiziert ist, liegt der Umschlagspunkt höher[3]) (Spalte 4), ist die α-Kurve niedriger (Spalte 6), wird das Porenvolumen größer[4]) (Spalte 1), jedoch die absorbierte Luft weniger verdichtet (Spalte 2). Dementsprechend wird bei der Wiederwässerung mehr Wasser wieder absorbiert, jedoch unter höheren Dampfspannungen.

Tritt der Umschlag höher ein (bei einem größeren Wassergehalt und höherem Dampfdruck Spalte 4), dann erhält das Gewebe bei der weiteren Entwässerung auf Aαβ und α größere Hohlräume (Spalte 1), doch ist ihre Absorptionskraft geringer (Spalte 2). Die Modifikation, die das Gel erfahren, hat zur Folge, daß bei der neuen Koagulation in O ein Gewebe entsteht, worin mehr Wasser schwach gebunden ist,

---

[1]) I. Abhandlung Tabelle VI a, b, c, d.

[2]) Je nachdem die Entwässerung bei einem höheren Dampfdruck anfängt, ist der Gang der Entwässerung langsamer (s. I. Abhandlung).

[3]) Der Punkt O stieg von $\pm$ 1,4 bis $\pm$ 5 in den Versuchen mit zunehmender Modifikation.

[4]) Das Volumen stieg von 0,7 bis 3,2 auf 1 Volumen der Gelsubstanz. Die wieder absorbierte Menge Wasser stieg vom 1,5[5] Mol. H_2O bis $\pm$ 5,0 Mol. auf 1 Mol. SiO_2.

Tabelle V.

Nr.		1. Vol. Höhlen auf 1 Vol. entw. Gelstoff*)	2. Vol. absorb. Luft auf 1 Vol. Höhlen	3. Vol. absorb. Luft auf 1 Vol. entw. Gelstoff (*)	4. Wassergehalt und Dampfspannung im Punkte O Mol. H_2O	mm	5. im Punkte O_2 Mol. H_2O	mm	6. Die A$\alpha\downarrow$-Kurve**) Mol. H_2O
107	A_1 frisch	0,69	$4,2^5$	$2,9^3$	1,55	4,9	$1,9^6$	12,7 = gesätt. Wasserdampf	1.–2. Größe
105	A_1 6 Monate alt	1,01	$2,6^5$	$2,6^7$	2,0	7,9	2,5		5.–6. „
106	A_1 5 Jahre alt	1,3	$2,0^6$	$2,6^7$	2,3	8,9	2,7		7.–8. „
89	A_7 5 Jahre alt	3,2	—	—	$\pm 5,0$	11,5	5,6		unter der 8. Größe

*) Ohne die Hohlräume.

**) Siehe über „die Größe" dieser Kurven: I. Abhandlung S. 221–222.

Tabelle VI.

Nr.		Poren-Volum auf 1 Vol. des entwässerten Gelstoffes*)	Die Poren waren wieder gefüllt durch Mol. H_2O	Absorbiert wurden bei einem Dampfdruck von 6 mm Mol. H_2O	9 mm Mol. H_2O	10^6 mm Mol H_2O	11^6 mm Mol. H_2O	12^2 mm Mol. H_2O	12^{67} mm Mol. H_2O
107	A_1 frisch	0,69	1,77	1,3	$1,8^7$	—	—	—	$\pm 2,00$
106	A_1 5 Jahre alt	1,3	2,3	$0,4^7$	1,0	2,4	—	—	$2,7^7$
98	A_7 5 Jahre alt	3,2	5,2	$0,3^5$	0,5	0,9	2,5	5,4	5,8

*) Die Porenvolumen dieser drei Gele stehen also in dem Verhältnis: 1 : 1,8 : 4,5.

als es der Fall war, wenn der Umschlag ein niedriger ist.[1]) Man sollte sagen, das neue Gewebe erhält um so größere Zellen, je größer die Modifikation gewesen ist, und diese Zellen schließen um so mehr Wasser ein. Entleeren sie sich bei der weiteren Entwässerung, dann entstehen um so größere Hohlräume.

Die ganze Menge absorbierter Luft in O_0 ist in den weniger oder mehr modifizierten Gelen nicht viel verschieden, wie man aus Spalte 3 ersieht:

3 bis 2,7 Vol. Luft auf 1 Vol. Gelstoff (ohne Höhlen).[2])

Also, je größer das Volumen der Höhlen ist, ist das Absorptionsvermögen kleiner (Spalte 2). Bei der Wiederwässerung absorbieren sie zwar mehr Wasser (Spalte 5), jedoch es werden höhere Dampfspannungen erheischt, um die Hohlräume wieder mit Wasser zu füllen. Dies erhellt aus Tabelle VI, womit die Ergebnisse aller untersuchten Gele in Einklang stehen.

Die Modifikation des Gels besteht also in einer Abschwächung der Absorptionskraft für Flüssigkeiten und Gase, welche sich durch ein früheres Auftreten der neuen Koagulation im Punkte O kundgibt. Je mehr das Gel modifiziert ist (z. B. A_7 viele Jahre alt), um so geringer wird der Unterschied zwischen der Entwässerung vor und nach O (Annäherung zum ersten Grenzfall).[3])

10. Die Hysteresis.

Die obigen Beobachtungen können die Hysteresis-Erscheinung[4]) auf den Kurven $A\alpha\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$ zwar nicht genügend erklären, werfen jedoch etwas mehr Licht darauf.

Auf $A\alpha\beta\downarrow$ muß das Gewebe eine Modifikation erfahren, welche die Ursache ist, daß diese Kurve nicht rückgängig ist, sondern daß bei der Wiederwässerung ein gleicher Wassergehalt erst unter höheren Dampfspannungen erhalten wird. Diese Modifikation wird unter den höheren Dampfdrucken allmählich wieder aufgehoben, wie die Zwischenkurven $\downarrow$ beweisen. Es ist also in jedem Punkt von $Z\beta\uparrow$ ein

[1]) D. h. bei einem kleineren Wassergehalt und einer kleineren Dampfspannung eintritt.

[2]) Ein ähnliches Verhältnis bekommt man natürlich, wenn man das Luftvolumen auf 1 g der Substanz berechnet:

$1{,}46 \ldots 1{,}3^2 \ldots\ldots 1{,}2^7$

[3]) Siehe I. Abhandlung S. 253. Beim neuen Versuch mit Nr. 89 erreichte das wieder absorbierte Wasser auf $Z\uparrow$ schon 5,8 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2.

[4]) I. Abhandlung S. 230—231.

Teil des wiederabsorbierten Wassers gebunden, wie es auf $A\alpha\beta\downarrow$ gebunden war, ein anderer Teil wie auf $Z\gamma\downarrow$ (siehe die schemat. Figur). Nennen wir das erste Wasser $\alpha\beta$-Wasser, das zweite γ-Wasser, so enthält das Gel in zwei Punkten gleichen Gehalts (z. B. die Punkte b und b_1) auf $A\alpha\beta\downarrow$ nur $\alpha\beta$-Wasser, auf $Z\beta\uparrow$ dagegen sowohl $\alpha\beta$-Wasser, wie γ-Wasser. Wäre dies nicht der Fall, so wäre es möglich, den Dampfdruck von b bis zu dem Dampfdruck von b_1 zu erniedrigen, ohne daß Wasser verdampfen würde.

Im Gegenteil wird dabei eine Zwischenkurve $\downarrow$ durchlaufen. Die Zwischenkurven $\downarrow$ werden weniger schräg (nähern sich der senkrechten Richtung), je nachdem sie von einem Punkte ausgehen, der näher an O_2 liegt. Erst in O_2 ist nebst etwas γ-Wasser die ganze Menge $\alpha\beta$-Wasser aufgenommen, die in O vorhanden war. Von O_2 bis O_3 wird noch mehr γ-Wasser aufgenommen. Da nun die ganze Menge $\alpha\beta$-Wasser aufgenommen wird, und dazu so viel γ-Wasser, wie wenn von O aus die Wiederwässerung stattgefunden hätte, so ist die Kurve $Z\gamma$ umkehrbar und wird bei Wiederentwässerung der Punkt O aufs neue erreicht, und wiederholt sich der Umschlag.

Nimmt man an 1. daß das Gel sich nach dem Umschlag, auf $A\alpha\beta\downarrow$, etwas ausdehnt, 2. daß das Absorptionsvermögen dementsprechend abnimmt, 3. daß das Gel sich auf $Z\beta\downarrow$ wieder etwas zusammenzieht und das Absorptionsvermögen wieder etwas zunimmt, so würde daraus einigermaßen eine Erklärung der Hysteresis abzuleiten sein. Denn es wäre dann anzunehmen, daß diese Änderungen auf $Z\beta$ immer etwas zurück sind, und daß das Absorptionsvermögen erst durch höhere Dampfspannungen allmählich hergestellt wird.[1])

11. Ist die Phasenregel zur Erklärung der Erscheinungen anwendbar?

Es kommt mir vor, daß man die Gleichgewichtslehre, so wie diese aus der Phasenregel von W. Gibbs durch Bakhuis Roozeboom entwickelt ist, nicht auf das heterogene System, $L_1^{koll.}$ und $L_2^{fl.}$,

[1]) Wenn also die Wiederwässerung bis o (senkrecht über O in der schematischen Figur) fortgeschritten ist, dann sind wohl die Hohlräume ganz oder fast ganz gefüllt, jedoch nicht ganz mit $\alpha\beta$-Wasser, sondern für einen kleineren Teil noch mit γ-Wasser. Zwischen o und O_2 wird bei weiterer Wasseraufnahme unter steigender Dampfspannung das Absorptionsvermögen noch weiter hergestellt, so daß in O_2 ebensoviel $\alpha\beta$-Wasser gebunden ist wie in O und dazu noch γ-Wasser.

anwenden darf. Denn es läßt sich nicht ausmachen, welche Phasen (aus den zwei Komponenten SiO_2 und H_2O gebildet) anzunehmen sind: entweder wasserfreie Kieselsäure und Wasser, oder: SiO_2 das Wasser absorbiert hält und Wasser. Im letzteren Falle ist es unbekannt, wie viel Wasser sich in dem Gewebe absorbiert befindet, und wie viel eingeschlossen. Überhaupt sind diese nicht getrennt aufzufassen; sie gehen höchstwahrscheinlich kontinuierlich ineinander über. Dazu kommt noch: 1. daß die Substanz $L_1^{koll.}$ sich bei der Entwässerung modifiziert; 2. daß, obgleich die Erscheinungen der Entwässerung nach dem Umschlag in O umkehrbar sind, dabei eine Hysteresis stattfindet; 3. daß die Gleichgewichte sich langsam einstellen. Man kann also auf die Entwässerung entlang der Kurve OO_1 die folgende Hypothese nicht anwenden: „Das Gel bildet im Umschlagspunkt entweder zweierlei Art Mizellen (Waben) und also zwei feste Phasen, oder eine feste und eine flüssige Phase. Diese zwei machen mit der Dampfphase drei Phasen aus, welche — der Phasenregel gemäß — ermöglichen, daß der Dampfdruck auf $A\alpha\beta\downarrow$ konstant bleibt, und $A\alpha\beta\downarrow$ also eine Gerade bildet."

Da überdies die Versuche lehren, daß $A\alpha\beta$ von der geraden Richtung abweicht, so sollte man noch annehmen müssen, daß dies der langsamen Einstellung der Gleichgewichte zuzuschreiben ist. Diese Annahme ist ebensowenig erlaubt wie bei dem Palladium-wasserstoff, welche auch eine nahezu horizontale Strecke der Isotherme zeigt.[1]) Die Hypothese ist zu verwerfen und die Phasenregel nicht anwendbar.

II. Der Verlust des Absorptionsvermögens der Kolloide.

1. Das Verschwinden der Hohlräume durch Erhitzung.

Die Einwirkung der Hitze auf die Kolloide bringt im allgemeinen eine Abnahme, und schließlich den ganzen Verlust des Absorptionsvermögens herbei.

Ist das Gel bei der Entwässerung porös geworden, wie das Hydrogel von SiO_2, so wird das Volum dieser Poren oder Hohlräume durch die Einwirkung der Hitze kleiner. Denn, wenn das Gel geglüht wird, so ist die bei der Wiederwässerung absorbierte Menge

[1]) C. Hoitsema Zeitschr. phys. Chem. 17, 32 [1895].

Wasser nicht allein geringer[1]) (bei gleichem Dampfdruck als vor dem Glühen), sondern es wird auch weniger Luft in den Hohlräumen absorbiert, was sich bei der Untertauchung unter Wasser durch die geringere Menge von entweichenden Luftblasen erkennen läßt. Eine ausführliche Untersuchung lehrte das folgende:

Wird das Hydrogel von SiO_2 nach der Entwässerung nur einen Augenblick durch eine Bunsensche Flamme bis Rotglühhitze erhitzt, so daß der absorbierte organische Luftstaub[2]) verbrennt und das rückständige Wasser fast ausgetrieben ist, dann hat das Porenvolumen und das Absorptionsvermögen nur wenig abgenommen. Man vergleiche dazu die Zahlen des Wassergehaltes auf Tab. XI, für A_1, 5 Jahre alt, und auf Tab. XII für A_7, 5 Jahre alt, vor und nach dem kurzen Glühen. Auf jedem Punkte, der auf den Kurven A und Z bestimmt war, wurde die Menge Luft, welche sich beim Untertauchen unter Wasser entwickelte, mit dem bloßen Auge und mikroskopisch beobachtet: sie ergab sich als nur wenig geringer nach dem Glühen als vorher.

Bei dem kurz ($^1/_2$ Minute) geglühten Gel von A_1, 5 Jahre alt, habe ich, nach der Wiederwässerung und Wiederentwässerung das Trübewerden des Gels in O bei dem Umschlag und das Wiederaufhellen auf $Z\alpha\beta\downarrow$, so daß das Gel in O_1 wieder ein durchsichtiges Glas geworden war, deutlich beobachtet.

Wird das Gel länger geglüht (5, 10, 20, 30 Minuten), dann nimmt das Absorptionsvermögen für Flüssigkeiten und Gase allmählich ab. Die Luftblasenentwicklung wird geringer, also dementsprechend auch das Porenvolumen. Die Tabellen X, XII, XIII a und b machen das übersichtlich; damit sind auch zu vergleichen Fig. 9—11 I. Abhandlung; für A_3 und A_5, Fig. 4 und 12.

Jedoch ist diese Abnahme etwas unregelmäßig, wenn man die verschiedenen Gele miteinander vergleicht. Nr. 94 von A_1, frisch, zeigte eine langsamere Abnahme beim fortgesetzten Glühen als Nr. 107. Auch A_7, Nr. 89, und A_1, Nr. 67, zeigten eine sehr langsame Abnahme. Dagegen wurden mitunter durch ein einziges Glühen während 10′ bis 15′ die Hohlräume ganz aufgehoben, und das Absorptionsvermögen für Flüssigkeiten und Gase vernichtet. Ich erhielt solches bei A_1, frisch, Nr. 66, 71, 93; einmal bei einem Stücke von A_1, Nr. 105, zweimal

[1]) I. Abhandlung (VI, 6). S. 255 usf.
[2]) I. Abhandlung IX S. 265.

bei A_1 (Stücke von Nr. 85 und 86). Werden jedoch die Gelstücke, bei welchen nach einem Glühen während $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde die Hohlräume noch existierten, in einem Hempelofen stärker geglüht, dann waren bei allen bald die Poren und das Absorptionsvermögen ganz verschwunden[1]).

Die Ursache davon, daß dieselbe Glühhitze während derselben Zeit ($\perp$ 15′) das eine Mal die Poren verschwinden läßt, das andere Mal nicht, und daß im letzteren Falle beim fortgesetzten Erhitzen die Wirkung nur sehr langsam fortschreitet (s. Tab. XIIIb), habe ich noch nicht verspüren können. Eine neue Untersuchung ist dafür wünschenswert.

Es folgt aus allen diesem, daß die Porosität, welche auf $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha$ entsteht, im ursächlichen Zusammenhange mit dem Absorptionsvermögen des Gels steht; jedoch fallen sie nicht zusammen. Wohl bedingt das Volumen der Hohlräume den Kapillardruck, worunter die absorbierte Flüssigkeit oder das absorbierte Gas steht, doch wenn die Poren noch nicht entstanden sind (auf $A\alpha\beta\downarrow$) oder wieder mit Flüssigkeit ausgefüllt sind (in O_2 auf $Z\beta\uparrow$), so absorbiert das Gel noch 0,25—0,5 H_2O. Da nun die letzte Menge nach dem Glühen abnimmt, so daß die Kurve $Z\gamma\uparrow$ mehr und mehr vertikal wird (2), so wird dadurch bewiesen, daß das Absorptionsvermögen auch unabhängig von den Hohlräumen abnimmt.

Die Verengung der Hohlräume durch die Erhitzung erklärt, daß beim fortgesetzten Glühen die Kurvenfigur OO_1O_2 allmählich einschrumpft und zuletzt verschwindet. Fig. 15 I. Abhandlung[2]) macht das anschaulich.

2. Der Verlust des Absorptionsvermögens bei anderen Kolloiden.

Werden andere Kolloide — die bei 15° größere Mengen Wasser als die Kieselsäure im trockenen Raume (über Schwefelsäure) zurückhalten, wie z. B. Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, usw. — auf höhere Temperaturen erhitzt, so verlieren sie allmählich Wasser, und dementsprechend an Absorptionsvermögen.

---

[1]) Die Wasserabsorption unter gesättigter Dampfspannung betrug nur 0,03—0,08 Mol. H_2O; die Luftblasenentwicklung war Null.

[2]) I. Abhandlung S. 258.

Bei keiner Temperatur entspricht ihr Wassergehalt einer chemischen Formel, wie aus den Tabellen ersichtlich ist[1]).

Das Kolloid bleibt also bei der Erhitzung eine Absorptionsverbindung mit Wasser im unbestimmten Verhältnis. Der Wasserverlust ist kontinuierlich; nur treten bei gewissen Temperaturintervallen Beschleunigungen oder Vergrößerungen auf. Außerdem findet der Verlust bei jeder konstanten Temperatur mit abnehmender Geschwindigkeit statt, so daß der Gehalt sich nach längerer Behandlung mit dieser Temperatur einer gewissen Gleichgewichtsgrenze nähert. Schließlich ist der Gehalt bei diesen höheren Temperaturen (ebenso wie bei gewöhnlicher Temperatur) verschieden für dasselbe Gel, wenn dieses durch die Bereitungsweise, die Zeit usw. verschiedene Modifikationen in seinem Bau erfahren hat.

Daß bei der Erhitzung neue Modifikationen stattfinden, beweisen die Erscheinungen, die man bei erhitzten Kolloiden beobachtet, sowie das Unlöslichwerden in Säuren; ebenso eine Wärmeentwicklung (bekannt für kolloides Eisenoxyd, Chromoxyd usw.), die bei einer gewissen Temperatur plötzlich auftritt, wodurch die Substanz aufglüht.

Eine fortschreitende Modifikation wird auch dadurch bewiesen, daß ihr Absorptionsvermögen für Wasser (bei der Wiederwässerung) abnimmt, je nachdem sie durch die Hitze weiter entwässert sind. Je höher das Kolloid erhitzt ist, um so kleiner ist die Menge Wasser, die es bei der Wiederwässerung absorbieren kann. Die Tabelle XVI macht das anschaulich für Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3. Die Modifikationen, durch die Zeit im kolloiden Fe_2O_3, SnO_2 usw. hervorgebracht, haben denselben Charakter.

In jeder Hinsicht folgen also die Kolloide auch bei höheren Temperaturen den Gesetzen der amorphen Stoffe.

III. Umsetzung der kristallinischen Hydrate in amorphe Substanzen (Absorptionsverbindungen).

Die amorphen Substanzen im allgemeinen und darunter die Kolloide können sich in kristallinische umsetzen[2]). Auch das Umgekehrte kann stattfinden; denn, wenn kristallinische Hydrate durch die

---

[1]) Diese Übersicht entspricht den früher von mir erhaltenen Zahlen (vgl. Abschnitt A dieses Buches).

[2]) Siehe: Transformation des Colloïdes en substances cristallines. Recueil trav. chim. 7, 63—67 (1888). Vgl. a. deutsche Übersetzung in Abschnitt A dieses Buches.

Erhitzung Wasser verlieren, und danach die obigen Eigenschaften aufweisen, so kommt es mir vor, als ob sie aus dem kristallinischen in den amorphen Zustand übergegangen sind. Sie erhalten dann eine Zusammensetzung, die keiner chemischen Formel entspricht. Weil man ihnen früher immer eine chemische Formel anpassen wollte, war man genötigt, eine ganze Reihe von Hydraten in willkürlichen Verhältnissen, oder ein Gemisch davon anzunehmen.

In einer früheren Untersuchung fand ich, daß die kristallinischen und chemischen Hydrate[1]) $BeO \cdot H_2O (= Be\{OH\}^2)$ und Al_2O_3, $3H_2O = Al_2\{OH\}^6$) diese Zusammensetzung besitzen und behalten, unabhängig von der Wasserdampfspannung des Mediums, bis zu einer Temperatur von $\pm 200^0$ und $\pm 170^0$. Unter denselben Umständen ist der Wassergehalt der Gele von BeO und Al_2O_3 von Temperatur und Dampfspannung kontinuierlich abhängig. Werden jedoch die kristallinischen chemischen Hydrate über obige Temperaturen erhitzt, so bilden sie nicht bei bestimmten Temperaturen niedere chemische Hydrate, sondern die Entwässerung folgt einem ähnlichen Gang wie die der Gele. Der Wassergehalt wird kontinuierlich von Temperatur und Dampfdruck abhängig, mit gewissen Beschleunigungen und Verzögerungen[2]). In Tabelle XVIII ist dies übersichtlich zusammengestellt.

Man muß also annehmen, daß die kristallinisch-chemischen Hydrate von BeO und Al_2O_3 bei dieser Erhitzung über $\pm 200^0$ und 170^0 ihre kristallinische Beschaffenheit verlieren und amorph werden. Sie hören auf, eine chemische Verbindung zu sein, und können im amorphen Zustande noch weitere Modifikation erfahren. Das folgt nicht allein aus dem Gang der Entwässerung, sondern auch aus dem Gang der Wiederwässerung. Sie zeigen dabei dieselben Eigenschaften, wie die erhitzten Kolloide, indem sie, je nach der Modifikation, die sie erfahren haben, eine verschiedene Menge Wasser absorbieren, welche kein einfaches Verhältnis aufweist, sondern stetig von der Konzen-

---

[1]) Aus einer alkalischen Lösung der Oxyde abgeschieden. Vgl. Abschn. A dieses Buches sowie Journ. f. prakt. Chem. 26, 227 (1882).

[2]) Die Geschwindigkeit des Wasserverlustes bei einer konstanten Temperatur nimmt mit der Zunahme des Verlustes ab und erreicht eine Minimumgrenze. Der Gehalt ist auch abhängig von der Spannung der Gasphase.

Da bei jeder Temperatur die Grenze nur nach längerer Zeit erreicht wird, steht die Stundenzahl in Tabelle XVIII neben den Gehaltzahlen. Die Gehaltzahlen sind also nur angenäherte Gleichgewichtszahlen, und zwar um so mehr, je nachdem die Stundenzahl eine größere gewesen ist.

tration der Gasphase und der Temperatur abhängig ist. Die folgende Tabelle macht das anschaulich.

Tabelle VII.

Gehalt an Mol. H_2O.

Temperatur	Kolloides BeO			Kristallin. Hydrat von BeO		
	Initial	Im gesättigten Wasserdampf	Im trockenen Raum	Initial	Im gesättigten Wasserdampf	Im trockenen Raum
15°	1,47	3,5	1,47	1,0	1,2	1,0
180°	1,0	1,8	1,08	1,0	1,3	1,0
220°	0,54	1,8	0,68	0,5	1,5	0,52
220—280°	0,36	1,6	0,48	0,14	1,2	0,42—0,18
Glühhitze	0,00	1,1	0,04	0,00	0,07	0,00
Kristall. Hydrat von Al_2O_3 nach Glühen				>0,5	3,75	2,02

Man darf also nicht mit Henry, Carnelley und J. Walker u. a. annehmen, daß bei der Entwässerung von Kolloiden, oder von chemischen Hydraten — nachdem sie wie $BeO \cdot H_2O$ und $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, über ihre Zersetzungstemperatur erhitzt sind und ihre kristallinische Beschaffenheit verloren haben — ein Gemisch von bestimmten niederen chemischen Hydraten entsteht. Ebensowenig darf man annehmen, daß das Oxyd sich allmählich mehr polymerisiert, und dieses Polymer jedesmal mit einem Mol. H_2O eine chemische Verbindung bildet. Es ist vielmehr annehmbar, daß der amorphe Zustand hervorbringt, daß das restierende Wasser nicht mehr chemisch gebunden, sondern in eine Absorptionsverbindung übergegangen ist.

Je mehr sich das Gel oder das kristallinische Hydrat, nachdem es amorph geworden ist, durch die Hitze modifiziert, um so mehr verliert es an Absorptionsvermögen. Für die Hydrogele von SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, BeO, wie für die kristallinischen Hydrate (von Al_2O_3 und BeO), ergab sich, daß sie bei starker Glühhitze das Absorptionsvermögen für Wasser gänzlich einbüßen.

Ich betrachte also solche Verbindungen der Oxyde oder Salze mit Wasser (oder andere Stoffe, wenn sie durch Erhitzung die kristallinische Form verloren haben und dem amorphen Zustande verfallen sind) nicht als chemische, sondern als Absorptionsverbindungen.

Zusammenstellung der Resultate.

Werden die obigen Betrachtungen miteinander im Zusammenhange betrachtet, so lassen sich über die Konstitution des Gels und

dessen Änderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung einige Tatsachen hervorheben[1]) und die früheren Betrachtungen ausbreiten und verbessern.[2])

I. Die Koagulation oder Gelbildung läßt sich betrachten als eine Trennung der Flüssigkeit in ein Gewebe von SiO_2, das Wasser absorbiert hält ($L_1^{koll.}$), und in Wasser, das im Gewebe eingeschlossen ist ($L_2^{fl.}$).

II. Vor dem Umschlag (Punkt O) entstehen bei der Entwässerung keine wasserleeren Räume im Gelgewebe. Das Gewebe zieht sich zusammen, und die Volumenabnahme entspricht der verdampften Menge Wasser.

Der größte Teil der Flüssigkeit $L_2^{fl.}$, die in den Gewebeteilen eingeschlossen ist (zwischen >120 Mol. H_2O und etwa 25 Mol. bei dem frischen Gel A_1) verdampft bei 15° mit einer Geschwindigkeit, die erst nur wenig von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers verschieden ist. Indem das Wasser bei stetig abnehmenden Dampfdrucken verdampft, geht das Gel aus dem halbflüssigen Zustand allmählich in einen festeren glasartigen Zustand über.

III. Bei der weiteren Entwässerung verdampft auch das Wasser aus dem Kolloid ($L_1^{koll.}$), doch müssen beide Verdampfungen kontinuierlich ineinander übergehen; denn es tut sich keine sprungweise Abnahme des Dampfdruckes hervor[3]).

Wenn der Umschlag nicht eintritt, so würde das Wasser bei fortschreitender Dampfdruckabnahme bis auf eine kleine Menge (bei 15°) verschwinden, ohne daß leere Räume im Gel entstanden.

IV. Von einem Punkte von $A\beta\downarrow$ ausgehend, werden nur kleinere

---

[1]) Man betrachte dabei die Figur 1, S. 325.

[2]) Siehe die I. Abhandlung. Diese Verbesserungen betreffen die folgenden Punkte: In der Betrachtung auf S. 277—280 ist die Annahme gemacht: 1. daß die Trübung in O eine Folge davon ist, daß schon beim Umschlag wasserleere Räume entstehen (S. 278) und 2. daß diese leeren Räume in O_1 wieder durch die Zusammenziehung der Kolloidteile auf $A\alpha\beta\downarrow$ zwischen O und O_1 allmählich verschwinden (S. 279). Es hat sich jetzt ergeben, daß die wasserleeren Räume erst nach dem Umschlag in O entstehen und daß ihre Bildung sich auf $A\alpha\beta\downarrow$ und auf $A\alpha\downarrow$ fortsetzt.

[3]) Es ist immer möglich, daß, indem das eingeschlossene Wasser verdampft, das Wasser in Kolloid allmählich stärker gebunden wird. Das Kolloidwasser würde also anfänglich, als das Gel noch dem flüssigen Zustand näher steht, schwächer gebunden sein wie nachher, wenn es an Festigkeit zunimmt.

Mengen Wasser durch Behandlung mit höheren Dampfspannungen wieder aufgenommen, und zwar den Kurven $A\beta\uparrow$ entlang. Während die Gele von Eiweiß, Gelatine, Agar usw. nach Eintrocknung wieder ganz in Wasser aufquellen, ist also die Entwässerung der Kieselsäure auf $A\beta\downarrow$ nur zu einem geringen Betrag umkehrbar. Da ihr Gelgewebe (vor dem Umschlag) noch keine leeren Räume enthält, so muß es sich wieder etwas ausdehnen, um die absorbierte Menge Wasser (0,2—0,4 H_2O), bei Aussetzung an höhere Drucke, aufzunehmen. Die Spaltungen und Sprengungen, die stattfinden können (und zwar um so mehr je nachdem die Entwässerung sich dem Punkt O nähert), wenn er in Wasser untergetaucht wird, sind einer unregelmäßigen Zusammenziehung des Gewebes bei der Entwässerung auf $A\beta\downarrow$ oder resp. Ausdehnung auf $A\gamma\uparrow$ zuzuschreiben. Denn sie können bei dünnen Parzellen oder bei stark modifizierten Gelen ausbleiben.

V. Wenn die Entwässerung bis zu einem gewissen Gehalt unter einem gewissen Dampfdruck fortgeschritten ist, tritt der Umschlag auf. Dieser Punkt variierte bei den Versuchen zwischen etwa 5 bis $1^1/_2$ Mol. H_2O-Gehalt und 10^6—4^5 mm Dampfdruck, abhängig vom Zustande des Gels, durch Bereitungsweise, Entwässerungsgeschwindigkeit, Alter und Erhitzung.

Der Umschlag kann wie eine neue Koagulation betrachtet werden, d. h. eine erneute Trennung des Gels in einem neuen Kolloidkörper, und eine Menge Wasser, die nicht so stark gebunden ist wie vor dem Umschlag. So wie bei der ursprünglichen Koagulation oder Gelbildung eine Trübung (Opalisation usw.) stattgefunden hat, tritt wieder eine, und zwar stärkere Trübung auf. Der Unterschied im Lichtbrechungsvermögen zwischen Kolloidgewebe und Flüssigkeit ist größer, als er auf dem letzten Teil von $A\beta\downarrow$ war. Diese neue Koagulation bringt eine Änderung im Gewebe und dadurch in der weiteren Entwässerung und Wiederwässerung hervor, denn:

1. wird die Kurve fast horizontal zwischen O und O_1, d. h. für eine Druckabnahme von einigen $^1/_{10}$ mm sinkt der Wassergehalt bedeutend.

2. Indem das Wasser auf $A\alpha\beta\downarrow$ und $A\alpha\downarrow$ verdampft, ziehen sich die Gewebeteile nicht weiter zusammen, weil sich darin Hohlräume bilden, welche von einer höchst geringen Abmessung sind. Besteht das Gewebe aus wabenförmigen Zellen, so verlieren diese allmählich das noch eingeschlossene und absorbierte Wasser fast ganz. Dabei findet nicht unwahrscheinlich eine geringe Ausdehnung des Gewebes

statt. Diese Hohlräume betragen, schließlich im Punkte O_0 bei einem frischen Gel A_1, 0,7 Vol. auf 1 Vol. der bei 15° entwässerten Gelsubstanz = 41% des ganzen Volumens. Darin wird Luft (oder jedes andere Gas aus dem Gasraum) unter starkem Kapillardruck absorbiert. Dieser Druck betrug bei einem frischem Gel A_1 etwas über 4 Atmosphären.

3. Die weitere Entwässerung von O bis O_0 ist umkehrbar geworden, jedoch mit der Beschränkung, daß eine Hysteresis auftritt[1]) und daß die Umkehrung zwischen O und O_1 nur unter höheren Dampfspannungen zu erreichen ist. Auch bei Gelen, die nach der Entwässerung wieder aufquellen zu dem vorigen Volumen, wenn sie wieder gewässert werden (wie bei Eiweiß, Agar, Gelatine), können unter Umständen[2]) mit Luft gefüllte Hohlräume entstehen, welche bei der Wiederwässerung diese Luft entweichen lassen und sich mit Wasser anfüllen. Die Wirkung jedoch ist ganz umkehrbar.

VI. Bei der Kieselsäure, wo die Bildung der Hohlräume erst beim Umschlag anfängt und bei der fortgesetzten Entwässerung stetig zunimmt, ist eine damit zusammengehende Modifikation des Gewebes auf $A\alpha\beta\downarrow$ (oder $Z\alpha\beta\downarrow$) konstatiert. Dieselbe hat den Erfolg, daß bei der Wiederwässerung von jedem Punkt von $A\alpha\beta\downarrow$ aus die Kurve nicht rückgängig ist, sondern daß eine Zwischenkurve $\uparrow$ beschrieben wird. Wenn man die Wiederwässerung vom Punkte O_1 anfängt, wird die Endkurve $Z\beta\uparrow$ durchlaufen.

Umgekehrt werden bei der Wiederentwässerung, von einem Punkte von $Z\beta\downarrow$ aus, Zwischenkurven $\downarrow$ durchlaufen.

Nicht unwahrscheinlich geht diese Abschwächung des Absorptionsvermögens auf jedem Punkte von $A\alpha\beta\downarrow$ gepaart mit einer geringen Ausdehnung des Gewebes einher. Merkwürdig ist es, daß dabei die in O entstandene Trübung wieder verschwindet und das Gel homogen glasartig wird.

Bei der Wiederwässerung unter höheren Dampfspannungen, von einem Punkte von $A\alpha\beta\downarrow$ oder von $A\alpha\downarrow$ aus, füllen sich die Hohlräume wieder mit Wasser an; jedoch ist dabei die Aufnahme von Wasser immer im Rückstand, so daß eine höhere Dampfspannung als früher nötig ist, um denselben Wassergehalt wieder zu erreichen. Nicht unwahrscheinlich findet dabei wieder eine geringe Zusammen-

[1]) Siehe I. Abhandlung S. 230.
[2]) Siehe II. Abhandlung S. 319.

ziehung statt, die jedoch in jedem Punkt im Rückstande ist. Das Absorptionsvermögen ist also erst bei einem höheren Gehalt unter einer höheren Dampfspannung hergestellt.

Dieses Rückständigsein gilt nur für die Strecke OO_1 und O_1O_2 der Kurven, nicht für die Strecke O_1O_0.

VII. Die Modifikation, die das Gel erfährt: 1. durch eine Bildung aus einer konzentrierteren SiO_2-Lösung, 2. durch eine langsame Entwässerung, 3. durch die Zeit (in dem nicht entwässerten Gel), bewirkt eine Abschwächung des Absorptionsvermögens. Nicht unwahrscheinlich nimmt das in $L_1^{koll.}$ absorbierte Wasser dadurch ab, und das eingeschlossene Wasser $L_2^{fl.}$ zu. Die Abschwächung macht sich weiter dadurch fühlbar, daß der Umschlag um so früher eintritt, daß das Volumen der Hohlräume bei der weiteren Entwässerung um so größer wird, und daß die in diesen Hohlräumen enthaltene Flüssigkeit oder Gas um so größer, jedoch um so schwächer absorbiert ist, je nachdem die Ursache der Modifikation stärker oder länger eingewirkt hat.

In den Versuchen dementsprechend:

stieg im Punkt O der Wassergehalt von 1,4— $> 5\ H_2O$, und die Dampfspannung des Gels von 4,5—11 mm,

sank die Größe der α-Kurve von der 1. bis zu der 8. Größe und darunter,

stieg das Porenvolum von 0,7 Vol. — > 3 Vol. der Gelsubstanz = 43—80 % des ganzen Volums,

sank der Druck des absorbierten Gases von 4 — < 2 Atm.,

stieg die Menge des in den Hohlräumen absorbierten Wassers (bei der Wiederwässerung) von 1,5 bis ± 5 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2.

VIII. Die Glühhitze bringt den Verlust des Absorptionsvermögens hervor. Das Gewebe zieht sich dabei so weit zusammen, daß die Hohlräume verschwinden.

IX. Kolloide Körper, wie die Gele von Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, SnO_2, MnO_2, MgO, BeO usw., zeigen analoge Erscheinungen im Absorptionsvermögen, im Verlust und in der Aufnahme von Flüssigkeiten (H_2O, Alkohol, Schwefelsäure usw.) in den Modifikationen durch die Bereitung, die Zeit und die Erhitzung. Die Abschwächung ihres Absorptionsvermögens durch die Hitze erklärt den kontinuierlich abnehmenden Wassergehalt bei höheren Temperaturen.

X. Kolloide Körper können in kristallinische übergehen. Hydrogele bilden dann chemische Hydrate nach einfachen konstanten Atomverhälltnissen. Umgekehrt können die letzten, z. B $Be(OH)_2$, $Al_2(OH)_6$,

in amorphe übergehen, bei gewissen höheren Temperaturen. Chemische Hydrate ändern sich dann in unbestimmte Verbindungen (Absorptionsverbindungen) um. Diese zeigen dann denselben Charakter wie Kolloide beim Verlust und bei der Wiederaufnahme von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Dampfspannung und von Modifikationen.

XI. Die Gele (Hydro-alkoh.-sulfo-aceto-usw.) folgen den Gesetzen der amorphen Substanzen. Sie gehen kontinuierlich vom flüssigen in den festen Zustand über. Sie bilden keine chemischen Verbindungen mit Wasser, Alkoholen, Säuren usw., sondern Absorptionsverbindungen, worin Molekularkräfte das Gleichgewicht beherrschen. Dies letztere ist kontinuierlich abhängig von der Temperatur, von der Konzentration der flüssigen oder gasförmigen Phase, und von dem physikalischen Bau des Gels, der sich kontinuierlich modifizieren kann. Die Gele können dabei Hohlräume bekommen, worin sich Kapillaritätserscheinungen abspielen.

Tabelle VIII.

Verzeichnis der Versuchsstoffe.

Gele von früherer Bereitung.

Folge-Nummer	Bereitung		Alter beim Anfang der Entwässerung usw.	Anfänglicher Wassergehalt auf 1 Mol. SiO_2
89	A_7	2. Bereitung September 1892	5 Jahre unter 12,2 mm Dampfdruck verblieben	23^7 H_2O
92	A_1	3. Bereitung April 1894	$2^1/_2$ Jahre	$\pm 9^5$ „
52 54	A_1	2. Bereitung September 1892	$2^1/_2$ Jahre	± 40 „
91	A_1	„	4 „	± 70 „
106	A_1	„	5 „	± 70 „

Neu bereitete Gele.

93	A_1	Dünne Parzellen 6. Bereitung	0(1)	$\pm$ 60 H_2O
94	A_1	Klumpen 7. Bereitung	0	$\pm$ 55 „
95—99	A_1	Klumpen 8. Bereitung	1 Monat	$\pm$ 40 „
100	A_1	Gr. Klumpen 8. Bereitung	„	± 120 „
101	A_1	Klumpen 8. Bereitung	„	± 120 „
102	A_1	Klumpen 8. Bereitung	„	± 120 „
103	A_1	Klumpen 8. Bereitung	„	± 120 „
104	A_1	Kleine dünne Parzellen 9. Bereitung	0	—
105	A_1	Klumpen 10. Bereitung	6 Monate	$\pm$ 80 „
107a	A_1	Klumpen 11. Bereitung	0	± 120 „
107b 107c	A_1	Gr. Klumpen 11. Bereitung	0	± 120 „

(1) Alter 0 bedeutet: Gleich nach der Bereitung in Untersuchung genommen.

Tabelle IX.

Besondere Punkte bei der Entwässerung und Wiederwässerung bei 15°.

Folge-Nummer	Anfängl. entwässert (1) bis zu Mol. H_2O	Anfängl. entwässert (1) bei einem Dampfdruck von mm	Kurve A↓ Punkt O Wassergehalt Mol. H_2O	Kurve A↓ Punkt O Dampfdruck mm	Kurve A↓ Punkt O_1 Wassergehalt Mol. H_2O	Kurve A↓ Punkt O_1 Dampfdruck mm	Kurve Z↑ Punkt O_2 Wassergehalt Mol. H_2O	Kurve Z↑ Punkt O_2 Dampfdruck mm	Kurve Z↑ Punkt O_3 Wassergehalt Mol. H_2O	Kurve Z↑ Punkt O_3 Dampfdruck mm	(2) Wassergehalt auf der Aα-Kurve
89	5,5	12^2	±5	10,6	0,7	10	±5,7	12^5	5,8	12,7 mm (gesättigter Wasserdampf)	Unter der 8. Größe
92	2,5	9^1	±2	7,5	$0,6^5$	6	2,1	10	2,4		4. „
52u.54	2,5	9^1	$2,2^5$	8,7	0,6	6	$2,3^5$	10^6	$2,4^2$		7. „
91	2,5	9^1	2,3	8,7	0,6	7	2,4	10^6	$2,6^7$		7.—8. „
106	2,5	9^1	2,3	8,9	0,6	7	2,5	10^6	$2,7^7$		7.—8. „
93	2,5	9^1	$\pm 1,9^5$	7	0,7	5	2,1	9^5	2,3		5. „
94	2,3	9^1	1,4	4	0,9	±4	1,6	8^7	1,8		2. „
95—99	±2,4	9^1	1,7—16	6—5	±0,8	±4	1,7—1,8	$\pm 9^1$	1,9—2		1.—2. „
100	±3,0	10^6	1,8	5,9	—	—	—	—	2,2		2.—3. „
101	±4,5	11^6	±1,8	6,2	—	—	—	—	2,2		3. „
102	±6,0	12^2	±1,9	±8,9	—	—	—	—	—		5.—6. „
103	0,24	0^0	—	—	$0,8^5$	4,5	1,8	8,7	—		2. „
104	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—
105	2,4	9^1	±2,0	7,9	—	—	—	—	2,4		—
107a	2,4	9^1	$1,5^5$	4,9	$0,9^5$	4,5	1,9	9^1	2,1		1.—2. Größe
107b, 107c			$1,5^5$	4,9	—	—	—	—	$1,9^6$		1.—2. „

(1) Die Gele wurden erst entwässert bis zu dem Wassergehalt und unter dem Dampfdruck, welche in dieser Spalte angegeben sind. Sie wurden danach bei einem jedesmal 0,1 mm niedrigeren Dampfdruck bis O_0 entwässert.

(2) Die Wassergehalte auf den Aα↓-Kurven sind unterschieden als 1., 2. usw. Größe, je nachdem sie bei gleichem Dampfdruck einen kleineren Wassergehalt im Gleichgewichtszustand enthielten. Siehe die Fig. 6 und die Erklärung auf S. 221 der I. Abhandlung.

Tabelle X.

Hydrogel A_1 frisch (Nr. 107).

Die Kurven $A_1\downarrow$, $Z_1\uparrow$ und $Z_1\downarrow$ bei 15°.

Desgleichen nach 5 Minuten Glühhitze.

	Frisch			5 Minuten geglüht	
Gesättigt	$A_1\downarrow$	$Z_1\uparrow$	$Z_1\downarrow$	$Z_1\uparrow$	$Z_1\downarrow$
12^7		$\pm 2{,}1$	$\pm 2{,}1$	0,69	0,69
12^2		$1{,}9^7$		0,66	
11^6					
10^6				0,65	0,66
10	Anfang	1,9			$0{,}64^8$
9^1	2,4	$1{,}8^7$	1,9	0,60	0,64
8^7	2,3	$1{,}8^5$			$0{,}63^3$
8	2,2	$1{,}7^3$			0,62
7^1	2,0	$1{,}5^5$		0,46	
6^2	1,8	$1{,}3^1$	$1{,}7^0$		0,58
5^2	$1{,}5^6$	1,1	$1{,}5^6$	0,27	0,49
4^9	Zwischen 1,55 und 1,5 Umschlag		Zwischen 1,55 und 1,5 Umschlag		
4^9	$1{,}2^3$		1,23		
4^6	$1{,}0^8$		1,08		
4^3	$0{,}9^3$	$0{,}9^3$	0,93		0,18
3	$0{,}7^5$	$0{,}7^3$	0,75		
1,9	$0{,}5^8$	$0{,}5^8$	0,58		0,11
0,8	$0{,}4^3$	0,4	0,4		
0,0	0,3	0,3	0,3	0,00	0,03

Die diesen Zahlen entsprechenden Kurven (vor dem Glühen) sind denen auf Fig. 1 u. 2 auf S. 214 u. 222 ähnlich.

Tabelle XI.

A_1 5 Jahre alt (Nr. 106) bei 15°.

Die Kurven A_1 und Z_1 ↑ und ↓				Dieselbe nach kurzem Glühen	
Dampf-spannung mm Druck	A_1 Mol. H_2O	Z↑ Mol. H_2O	Z↑ Mol. H_2O	1 Minute geglüht Z↑ Mol. H_2O	Z↓ Mol. H_2O
12^7		$2{,}7^7$	$2{,}7^7$	$2{,}4^4$	$2{,}4^4$
Gesättigt					↓
12^3		2,6	2,6	2,4	
10^6	↓	$2{,}4^5$	$2{,}5^2$	↑	$2{,}3^2$
10		1,39	$2{,}4^6$	$1{,}1^6$	$2{,}2^8$
	Anfang				
9^1	2,5	1,04	2,4	$0{,}6^6$	$2{,}2^3$
	Umschlag bei	↑	Umschlag bei	↑	Umschlag bei
8^9	$\pm 2{,}3\ H_2O$		$\pm 2{,}3\ H_2O$		$\pm 2{,}2\ H_2O$
8^9	1,3		1,3		$1{,}3^6$
8^7	1,2		1,2		$0{,}8^4$
8^1	0,85	$0{,}8^3$	$0{,}8^4$		$0{,}6^8$
7^2	$0{,}6^3$	↑	↓	$0{,}4^4$	↓
6^2	0,5	0,49	$0{,}4^9$	$0{,}3^8$	$0{,}4^0$
5	$0{,}4^5$	↑	↓	↑	↓
4^3	0,4	0,39	0,4		
3	$0{,}3^2$	↑	↓		$0{,}2^4$
2	$0{,}2^7$		$0{,}26^7$		↓
0,9	$0{,}2^1$		↓		
0,0	0,14	0,14	0,14	$0{,}0^0$	$0{,}0^7$

Tabelle XII.

A_7 **5 Jahre alt** (Nr. 89), unter 12^2 mm Dampfspannung verblieben.

Die Kurven $A_7\downarrow$, $Z_7\uparrow$, $Z_7\downarrow$.

Dieselben nach $^1/_2$ und 10 Minuten Glühhitze.

Dampfspannung mm	$A_7\downarrow$	$Z_7\uparrow$	$Z_7\downarrow$	Nach $^1/_2$ Minute Glühhitze		Nach 10 Min. Glühhitze	Nach dem Glühen im Hempelofen
				$Z_7\uparrow$	$Z_7\downarrow$		
12,7		5,8	5,8	$5,0^5$	$5,0^5$	2,2	0,08
	Anfang						
12,2	5,5	5,4	5,6	$4,8^5$			
11,6	5,2	2,5	$5,3^4$	$2,6^5$	4,7		
	Umschlag bei		Umschlag bei		Umschlag bei		
10,6	$+5\ H_2O$		$\pm 5\ H_2O$		$\pm 5\ H_2O$		
10,6	$1,1^8$	0,9	1,2	$0,7^7$	$1,0^6$		
10	$0,6^5$	$0,6^6$	$0,64^5$				
9	$0,5^3$			$0,43^5$	0,48		
8^1	$0,4^3$	$0,4^3$	$0,4^3$	0,37		0,16	
6^2	$0,3^5$				0,31		
4^3	0,3	0,3	0,3		0,26		
1^9	$0,2^2$						
0^0	0,16	0,16	0,16	0,02	$0,09^6$	0,00	

Die entsprechenden Kurven sind denen für A_7 (Nr. 90) auf Fig. 1 (S. 214) I. Abhandlung ähnlich, nur liegen sie noch mehr nach links und oben (zu vergleichen die Tabelle III auf S. 332 dieser Abhandlung).

Tabelle XIII a.

Geglüht (Nr. 94).

A_1, frisch beim Anfang der Entwässerung, nachher $^1/_2$ Jahr aufbewahrt.

Dampfspannung mm	Kurz geglüht Z↑	Kurz geglüht Z↓	5 Minuten geglüht Z↑	20 Minten geglüht Z↑	20 Minten geglüht Z↓
12^7 (gesättigt)	1,4		1,2	0,95	0,95
	↑		↑	↑	
12^2				0,93	
9^1				0,92	
8	1,16	$1,2^6$	1,0	↑	0,91
7^2					0,88
6^2				0,71	↓
4^3				0,43	0,74
3^6				↑	0,33
2^9					0,30
1^9				0,20	0,2
0				0,09	0,09

Tabelle XIII b.

Geglüht (Nr. 67).

A_1, frisch (gepreßt) beim Anfang der Entwässerung, geglüht und nachher 3 Jahre aufbewahrt.

Dampfspannung mm	10 Minuten geglüht Z↑	15 Minuten geglüht Z↑	20 Minuten geglüht Z↑	30 Minuten geglüht Z↑	Im Hempelofen 5 Min. Z↑
12^7	$0,9^5$	0,82	0,7	0,7	0,03
8	0,89	0,79	0,66	0,65	0,00

Tabelle XIV.

Volumänderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung.

Entwässerung.

Frisches Hydrogel A_1 (Nr. 107c).				Frisches Hydrogel A_1 (Nr. 107b).			
1. Wassergehalt Mol. H_2O	2. Volum gemäß der Messung ccm	3. Spez. Gew. gemäß der Wägung und Messung	4. Spez. Gew. gemäß der Berechnung	1. Wassergehalt Mol. H_2O	2. Volum gemäß der Messung ccm	3. Spez. Gew. gemäß der Wägung und Messung	4. Spez. Gew. gemäß der Berechnung
± 122	± 29	± 1	1,01[5]	± 121	± 21	± 1	1,01[5]
75,7	± 18[2]	1,0[2]	1,02[3]				
45,2	± 11	1,0[4]	1,03[9]				
23,2	± 4[9]	1,0[8]	1,08[8]	18,0	± 3,4	1,0[5]	1,09[2]
11,3	± 3[0]	1,1[4]	1,14[2]				
2,8	± 1,0[5]	1,4[0]	1,41[5]	2,5	± 0,7	1,4[4]	1,44[0]
2,2	± 0,8[6]	1,5[1]	1,49	2,08	± 0,6	1,5[3]	1,50
1,7	± 0,7[5]	1,5[8]	1,56	Der Umschlag fängt an			
Der Umschlag hat stattgefunden				1,56	± 0,52	1,60	1,59[2]
1,0	± 0,73	1,40	1,72	Der Umschlag hat stattgefunden			
0,39	± 0,73	1,21[6]	1,93	0,85	± 0,52	1,37	1,76[3]
0,30	± 0,73	1,17[2]	2,00	0,57	± 0,52	1,28[4]	1,86[6]
				0,34	± 0,52	1,21[0]	2,97[2]
				0,30	± 0,52	1,19[6]	2,00

Wiederwässerung.

1,03	Keine meßbare Änderung des Volums	1,40[7]	1,73[7]	0,89	Keine meßbare Änderung des Volums	1,39	1,75[2]
1,3		1,50[3]	1,64[7]	1,27		1,51[3]	1,65[0]
1,63		1,61[1]	1,57[8]	1,58		1,61[5]	1,58[5]
1,96		1,71[6]	1,52[4]	1,92		1,72[7]	1,52[7]

Tabelle XV.

Volumänderungen bei der Entwässerung und Wiederwässerung.

Hydrogel Nr. 106b (5 Jahre alt)			Hydrogel Nr. 106c (5 Jahre alt)	
Wassergehalt Mol. H_2O	Volum gemäß der Messung ccm		Wassergehalt Mol. H_2O	
Im Umschlag begriffen				
2,42	$\pm 3{,}8$			
Umgeschlagen			Umgeschlagen	
1,76	3,6	Keine meßbare Änderung des Volums. Der ganze Wasserverlust betrug 1,7⁰ g = 1,701 ccm	1,9	Auf dem Klumpen von 6,6[4] ccm (nach Berechnung) wurden 5 Linien gezogen von $20^1/_2$, 23,23 $22^1/_2$, 12 mm. Diese änderten ihre Länge nicht während der Wasserverlust fast 3 g = 3,003 ccm betrug.
1,56			1,5	
1,37			1,3	
0,78			1,1	
0,66			0,7	
0,20[7]			0,3	
0,15			0,15	
Wiederwässerung			Wiederwässerung	
0,3		Keine meßbare Änderung des Volums. Die ganze Wasseraufnahme betrug 2,5 g = 2,502 ccm	0,4	Gleiches bei der Wiederwässerung, während die Wiederaufnahme von Wasser 5,15 g = 5,155 ccm betrug.
0,5[5]			0,5[5]	
0,7			0,8	
1,0			1,3	
1,74			2,2	
2,6[6]			2,7[2]	

Tabelle XVII.

Bestimmung der in den Hohlräumen absorbierten Luft.

I. Hydrogel A_1 (Nr. 107) frisch Im Punkte O: Druck = 4,9 mm. Gehalt = 1,5% H_2O.

	1. Menge der bei 15° entwässerten Versuchssubstanz mg	2. Absorbierte Luft ccm	3. Absorbiertes Wasser bei der Untertauchung g = ccm	4. Berechnetes Volum der wasserfreien Kieselsäure in der entwäss. Versuchssubstanz ccm	5. Berechnetes Volum des Wassers in der bei 15° entwässerten Versuchssubstanz g = ccm	6. Berechnetes Volum der Hohlräume g = ccm	7. Verhältnis zwischen dem Volum der absorbierten Luft und dem Volum der Hohlräume	8. Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Volum der Gelsubstanz ccm	9. Spez. Gewicht des bei 15° entwässerten Gels: Gemäß der Messung und Wägung	10. Gemäß dem berechneten Volum und der Wägung
Versuch I (Nr. 107a)	830	1,24	–	0,346	0,069	0,285	4,3[4]	+ 0,01[5]		
	487	0,72	–	0,203	0,040[2]	0,168	4,3[0]	+ 0,04[3]		
	645	0,91		0,269	0,053[4]	0,222	4,1[0]	– 0,02[8]		
Zusammen:	1962	2,87		0,818	0,162[6]	0,675	4,2[5]	– 0,03[9]		
Versuch II (Nr. 107b)	622	—		0,259	0,051	0,214	—	—	1,19	1,18[5]
Versuch III (Nr. 107c)	858	—		0,358	0,071	0,295	—		1,17	

II. Hydrogel A_1 (Nr. 105). Im Punkte O: Druck = 7,9 mm. Gehalt = ± 2,0 H_2O.

Versuch I	269	0,43	0,173	$0,114^{3}$	$0,017^{3}$	$0,133^{4}$	**3,2**	+ 0,05	1,05	
	254	0,34	0,163	$0,107^{9}$	$0,016^{4}$	0,126	**$2,6^{6}$**	− $0,0^{7}$		
	386	0,47	0,247	0,164	$0,024^{9}$	$0,191^{4}$	**$2,4^{6}$**	+ $0,0^{6}$		
	797	1,01	0,510	$0,338^{7}$	$0,051^{4}$	$0,395^{3}$	**$2,5^{6}$**	− $0,0^{9}$		$1,01^{3}$
Zusammen:	1705	2,25	1,103	$0,724^{6}$	0,110	$0,846^{7}$	**$2,6^{5}$**	− $0,0^{8}$		
Versuch II	312	0,46	0,192	$0,132^{6}$	$0,020^{1}$	$0,154^{7}$	**$2,9^{8}$**	− 0,1	1,04	
	442	0,59	0,286	$0,188^{0}$	$0,028^{5}$	$0,219^{4}$	**$2,6^{5}$**	− $0,0^{2}$	1,06	
	1552	1,98	1,018	$0,659^{6}$	$0,100^{1}$	$0,769^{7}$	**$2,5^{9}$**	− $0,1^{6}$		
Zusammen:	2307	3,03	1,496	0,980	0,149	1,144	**$2,6^{4}$**	− $0,2^{7}$		

III. Hydrogel A_1 (Nr. 106) 5 Jahre alt. Im Punkte O: Druck = 8,9 mm. Gehalt = 2,3 H_2O.

Versuch I	665	$0,86^{3}$	0,489	0,290	0,027	0,413	**$2,1^{0}$**	− $0,1^{1}$	$0,88^{4}$	
	614	0,90	0,441	0,268	0,025	0,381	**$2,3^{6}$**	− $0,1^{4}$		
	1197	1,50	0,896	0,522	$0,048^{5}$	0,743	**$2,0^{2}$**	+ $0,0^{8}$		
Zusammen:	2476	3,26	1,826	1,080	$0,100^{5}$	1,537	**$2,1^{2}$**	− $0,1^{7}$		
Versuch II	299	0,35	0,200	$0,130^{8}$	$0,012^{1}$	$0,185^{5}$	**$1,9^{0}$**	− $0,0^{9}$	0,92	$0,91$
	494	0,61	0,363	$0,215^{5}$	$0,020^{0}$	0,307	**$1,9^{9}$**	+ $0,0^{14}$	$0,90^{5}$	
	495	0,69	0,369	0,216	$0,020^{0}$	0,308	**2,0**	+ $0,0^{15}$	$0,90^{5}$	
	1761	2,11	1,271	$0,768^{5}$	$0,071^{5}$	1,091	**$1,9^{3}$**	+ $0,0^{3}$		
Zusammen:	3049	3,76	2,203	$1,330^{6}$	$0,123^{6}$	$1,891^{5}$	**$1,9^{9}$**	− $0,0^{5}$		

Tabelle XVI.

Wassergehalt (Mol. H_2O) der Hydrogele von Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3

nach Erhitzung bei höheren Temperaturen, wenn sie wieder, aus einem mit Wasserdampf gesättigten Raum, Wasser absorbiert haben, und wenn sie nachher dem trockenen Raum ausgesetzt wurden. Bei 15°.

Temperatur	Hydrogel von Al_2O_3			Hydrogel von Fe_2O_3			Hydrogel von Cr_2O_3		
	Initial	Im gesättigten Wasserdampf	Nachher im trockenen Raum	Initial	Im gesättigten Wasserdampf	Nachher im trockenen Raum	Initial	Im gesättigten Wasserdampf	Nachher im trockenen Raum
15°	5,8—4,3 *	5,8 4,7 *	1,8—1,6 *	1,6	3,9	1,6	11,1	12[5]	7,0[5]
100°	2,3 1,8 *	4,4—2,6 *	1,8 1,6 *	1,32	3,3	1,3	4,8	12[5]	5,1[5]
160°	1,8	4,2	—	0,31	2,7	—	3,2	11[6]	3,7[4]
200°	—	—	—	—	—	—	2,3	8,3	2,5
250°	1,2	3,5	1,7	0,45	2,2	0,45	—	—	—
300°	0,9	3,3	1,3	0,28	2,2	0,28	—	—	—
Glühhitze	0,06[5]	3,0	0,8	0,0	0,0	0,0	< 0,1	2,5	—
Starke und längere Glühhitze	0,00	1,6	0,1	0,00	0,00	0,00	< 0,1	1,3	0,03

* Diese Zahlen gelten für Gele verschiedener Bereitung.

Tabelle XVIII.

Wassergehalt der Hydrate und der Hydrogele von BeO und Al_2O_3

nach Erhitzung auf höhere Temperaturen.

Temperatur	Berylloxyd		Temperatur	Aluminiumoxyd	
	Krystallin. Hydrat	Kolloid (Schwefelsäure trocken)		Krystallin. Hydrat	Kolloid (Schwefelsäure trocken)
	Mol. H_2O	Mol. H_2O		Mol. H_2O	Mol. H_2O
15°	1,0	1,47 (6)	15°	3,00	2,6—1,8
50°	1,0	1,42 (2) 1,39 (26)	50°	3,00	
			75°	3,00	
75°	1,0	1,29 (11)	100°	3,00	2,2—1,5[6]
100°	1,0	1,18 (15)	140°	3,00	1,9—1,5
125°	1,0	1,08 (14)	160°	3,00	1,8—1,4
150°	1,0	1,12 (11)	180°	2,7 (11)	
180°	1,0	1,0 (2)	200°	2,2 (20)	1,6—1,4
190—200°	1,0	1,0 (2)	225°	1,42 ($2^1/_2$) 0,6 (38)	
212°	0,95 (2)				
215—220°	0,54 (2) 0,18 (17)	0,56	250°	0,57 (12)	1,2—0,9[5]
			280°	0,53 (7)	
235°	0,16 (2)	0,45	300°	0,5 (4)	1,0—0,9
250°	0,14 (2)	0,42	320°	0,4[7] (6)	
280°	0,13 (2)	0,36			
Glühhitze	0,00	0,00			

Die Zahlen in Klammern geben die Dauer der Erhitzung in Stunden an.

Für das kolloide Al_2O_3 sind die höchsten und die niedrigsten Zahlen angegeben, erhalten bei drei Stoffen verschiedener Bereitung nach einer Erhitzung während 1—3 Stunden.

Die Magnesia, $Mg(OH)^2$, kann eine Temperatur von 300° vertragen, ohne Wasser zu verlieren. Nach starker Glühhitze während 3 Stunden in einem Hempelofen nahm sie, über Wasser gestellt, noch $0{,}46\,H_2O$ auf; nach 22 Stunden Glühhitze fast nichts mehr. Bei dem kristallinischen Hydrat von Al_2O_3 fängt eine langsame Entwässerung bei 170—200° an; zwischen 200 und 220° findet eine Beschleunigung, von 220—320° eine Verzögerung statt; nach 320° wieder eine Beschleunigung.

H. Die Isotherme des kolloiden Eisenoxyds bei 15°.[1] (Die Absorption. IV)

I. Einleitung.

W. Spring teilte vor kurzem mit[2]), daß er ein Hydrat von Fe_2O_3 bereitet hat, „d'une composition définie". Er erhielt es aus einer verdünnten, wäßrigen Lösung von Fe_2Cl_6 mit Ammoniak und ließ es nach Auswaschen mit Wasser an der Luft trocken werden. Nach $2^1/_2$ Monaten war das Gewicht konstant geworden und blieb es noch weitere 5 Monate.

Die Zusammensetzung entsprach der Formel $Fe_2O_3 . 4H_2O$. Jedoch verlor es in 8 Tagen über Schwefelsäure so viel Wasser, daß die Zusammensetzung Fe_2O_3 1,78 H_2O war.

Aus der Bereitungsweise folgt, daß die Substanz ein Hydrogel von Fe_2O_3 war, das mit dem Wasserdampf der Luft ins Gleichgewicht getreten war. Die Meinung also, daß hier ein bestimmtes chemisches Hydrat vorliegt, ist mit den Eigenschaften der Kolloide (im Falle des Hydrogels) unvereinbar. Die kolloide Verbindung der zwei Komponenten Fe_2O_3 und H_2O ist keine chemische Verbindung nach einfachen Proportionen und mit bestimmter Dampfspannung, sondern eine Absorptionsverbindung, deren Zusammensetzung kontinuierlich abhängig ist, 1. von der Temperatur, 2. von der Konzentration der Gasphase (in diesem Falle von der Wasserdampfspannung), 3. von dem Molarbau des Kolloids, der wieder von der Bereitung, dem Alter usw. abhängig ist, und sich kontinuierlich modifizieren kann[3]).

In 2 früheren Publikationen[4]) teilte ich einige Bestimmungen des

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 185 (1899).

[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas Belg. 17, 222 (1898).

[3]) Wie ich das früher ausführlich dargestellt habe in Archiv Neerlandaises 15, 321 (1888). Vgl. a. Abschn. A. dieses Buches sowie oben S. 311.

[4]) „Über das Kolloid des Eisenoxyd" s. S. 70. — „Über das amorphe wasserhaltige Eisenoxyd und das kristallinische Eisenoxydhydrat" s. auf S. 145 u. ff.

Wassergehalts des Hydrogels von Fe_2O_3 mit: nämlich in gesättigtem Wasserdampf, in der Zimmerluft und im trockenen Raum[1]). Ich erhielt damals für die Zusammensetzung:

Bei 15°	An der Zimmerluft Mol. H_2O	Im trockenen Raum Mol. H_2O
I. In einem Präparat aus einer chemischen Fabrik (mit ± 6 Mol. H_2O)	4,3 nach 4 Monaten $\pm 4{,}0$ nach längerer Zeit	1,6
I. Dieselbe Substanz, 6 Jahre älter geworden	—	1,0[5]
II. In einer von mir bereiteten Substanz, frisch in Arbeit genommen	4,4 4,2 nach 2 Monaten	$\pm 2{,}0$ 1,4[6] nach 2 Mon.
III. Dieselbe, ausgefroren	4,8 nach 1 Monat	$\pm 2{,}0$ 1,5 nach 2 Mon.

Ich erhielt also Zahlen zwischen 4,8 und 4,0. Da nach meiner Ansicht diese Zahl von 4 Mol., welche der Verbindung den Charakter eines chemischen Hydrats zu verleihen scheint, nur eine zufällige sein kann, so fand ich darin die Anregung, um die ganze Isotherme zu bestimmen und meine Ansicht aufs neue experimentell zu beweisen.

Ich bereitete daher das Hydrogel wieder aus einer verdünnten Lösung von Fe_2Cl_6 (1 T. Fe_2O_3 auf 66 T. Wasser) mit Ammoniak, wusch so schnell wie möglich unter Dekantation aus, preßte dasselbe zwischen porösen Platten[1]) und nahm die Substanz gleich in Arbeit. Sie enthielt noch 20—22 Mol. Wasser. Ich bezeichne sie im folgenden als IV frisch[2]).

Auch bestimmte ich die Isothermen bei 15° der Substanz I (von 1880), die jetzt 16 Jahre älter geworden war (ich bezeichne sie im folgenden als I 16 Jahre), und schließlich einer Substanz, die 1891 bereitet und jetzt 7 Jahre unter Wasser gestanden hatte, um den Einfluß der Modifikation durch das Alter und durch die Berührung mit Wasser zu untersuchen (Substanz V 7 J. u. W.).

Die Bestimmung der Dampfspannungen geschah auf dieselbe Weise wie früher bei der Kieselsäure[3]).

[1]) Der Druck betrug ungefähr $^1/_2$ Atmosphäre.

[2]) Die verschiedenen Versuchsproben von IV sind mit IV 1 bis IV 11 bezeichnet.

[3]) s. S. 285.

Die Isothermen (p. c.)[1]) der Entwässerung (A↓), Wiederwässerung (Z↑) und Wiederentwässerung (Z↓) sind auf dieselbe Weise graphisch dargestellt auf Fig. 1—3 und die benutzten Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie früher[2]) bei der Kieselsäure.

II. Entwässerung.

Dieselbe wurde bestimmt unter 14 Dampfspannungen zwischen 12^2 und 0^0 mm (die Punkte < auf der Kurve A auf Fig. 1)[3]). Wie zu erwarten, wurde bleibendes Gleichgewicht nur nach längerer Zeit erhalten. Erst findet der Wasserverlust mit abnehmender Geschwindigkeit[4]) statt (siehe Tabelle I), wie ich dies bei Absorptionsverbindungen immer beobachtet habe. Wenn der tägliche Verlust gering geworden ist, wird er unregelmäßig abnehmend, bisweilen konstant oder null, und bisweilen wieder zunehmend. Nach einigen Monaten ist der Wassergehalt annähernd konstant geworden, wenigstens unter Dampfspannungen geringer als 11 mm, wie die folgende Tabelle anweist:

Durch die erstgenannten Punkte, wo der Verlust gering und nicht mehr regelmäßig abnehmend geworden ist, ist die Kurve A↓ gezogen, und die Kurve A_1↓ durch die Punkte, wo der Verlust annähernd Null geworden ist. Auch sind die Punkte verzeichnet, die nach $^1/_2$, 1, 2, 3, 5, 6 Monaten erreicht waren (Fig. 1)[5]).

Damit ist es bewiesen, daß der Wassergehalt kontinuierlich mit der Dampfspannung abnimmt, wie bei allen Gelen, und daß es nur zufällig ist, wenn die Zusammensetzung bei einer gewissen Dampfspannung eine ganze Molekularzahl H_2O anweist. Auf die Zusam-

---

[1]) p = Dampfspannung. c = Wassergehalt des Gels.

[2]) I. Abhandlung S. 204.

[3]) Der erste Teil der Kurve A, bei der Dampfspannung 12,2—11 mm (Gehalt $11H_2O$ bis $7{,}6H_2O$), ist auf Fig. 1 unten rechts abgesondert gezeichnet, weil die Figur zu lang geworden wäre.

[4]) Dies wird erläutert durch Tabelle I, wo der Wasserverlust von IV3, der über Schwefelsäure von 10^6 mm stand, nach jeder Wägung während 6 Monaten verzeichnet ist. Erst wurde täglich, später nach mehreren Tagen, dann nach einer Woche, schließlich nach einem Monat gewogen. Die Verluste sind jedoch alle auf einen Tag berechnet, um den Gang übersichtlich zu machen. Die Proben IV (frisch) 1, 2, 4, 5, 6, 8, welche resp. bei 12^2, 11^6, 9^1, 7^2, 4^3, 0 mm entwässert wurden, zeigten einen ganz ähnlichen Gang.

[5]) Sie sind in der Figur dieser Abhandlung durch eine gerade Linie verbunden.

mensetzung in der Zimmerluft, deren Wasserdampfspannung von wechselnder Größe ist, komme ich unten zurück.

Versuchssubstanz IV (frisch)	Unter einer Dampfspannung von		Verlust annähernd = 0 nach	Gewichtskonstanz beobachtet während
Nr. 1	12^2 mm		noch nicht ganz nach $7^1/_2$ Monaten	—
„ 2	11^6 mm		noch nicht ganz nach $7^1/_2$ Monaten	—
„ 3	10^6 mm		4 Monate	Verlust $<0{,}07$ H_2O in $3^1/_2$ Monaten
„ 4	9^1 mm		$3^1/_2$ Monate	3 Monate
„ 5	7^2 mm		3 Monate	Noch ein geringer Verlust in $3^1/_2$ Mon.
„ 6	4^2 mm		noch nicht ganz nach 1 Monat*)	—
Nr. 9 und 10	0^0 mm	Nach schnellster Entwässerung	7 Tage	2 Monaten
„ 6, 7 und 8	0^0 mm	Nach langsamer Entwässerung	1 Monat	2 Monaten

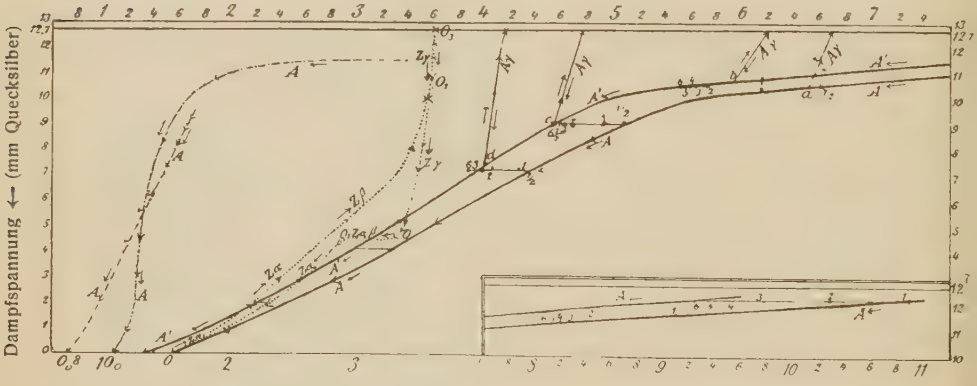
*) Dieser Versuch ist nicht länger fortgesetzt worden. Die Versuche 1—5 werden fortgesetzt.

Das aus einer verdünnten Flüssigkeit ausgeschiedene Gel des Eisenoxyds enthält eine bedeutende Menge Wasser:

	Auf 1 Mol. Fe_2O_3 Mol. H_2O	Auf 1 Teil Fe_2O_3 Teile Wasser
Auf ein Filtrum oder Kolatorium ausgetropft .	± 180	20
Zwischen zwei porösen Platten ausgepreßt bei wässrigem Druck	22—18	2,5—2
Bei 12^2 mm Dampfspannung	11—9 *	$1{,}2^6$—1
Bei 11^6 mm Dampfspannung	8—7 *	0,9—0,8
Zwischen Filtrierpapier wiederholt ausgepreßt	7—6	$0{,}8$—$0{,}6^8$
Ausgefroren und zwischen Filtrierpapier wiederholt ausgepreßt	± 7	0,8
Bei 10^0 mm Dampfspannung	6,6—5^6 *	$5{,}5^6$
Bei 9^1 mm Dampfspannung	5,1—4,5 *	

*) D. h. abnehmend in 6 Monaten unter dieser Dampfspannung.

Es ist merkwürdig, daß man durch Auspressen mit Filtrierpapier ein Teil Wasser entfernen kann, welcher unter 12^2 mm Dampfspannung nicht verdampft, sondern im Gel absorbiert bleibt. Je nachdem die Menge Wasser abnimmt, kann das Wasser nur unter steigendem Druck ausgepreßt werden. Die letzten Wassermoleküle können nicht mehr



A↓ Frisches Gel—Entwässerung
A↓ „ „ — „ (nach 6 Mon.)
Z↑ „ „ —Wiederwässerung
Z↓ „ „ —Wiederentwässerung
A↓ Gel 16 J. alt—Entwässerung
A↓ Gel 7 J. unter Wasser — Entwässerung

Fig. 1. Metazinnsäure und HCl-Lösung.

ausgepreßt werden. W. Spring hat ein auf dieselbe Weise bereitetes Hydrogel mit $4H_2O$ unter einem Druck von 7000 Atm. gepreßt, ohne daß es dadurch Wasser verlor.

Der Übergang des im Gelgewebe eingeschlossenen Wassers ($L_1^{fl.}$) zu dem im Gelgewebe ($L_1^{koll.}$) absorbierten Wasser muß ein ganz allmählicher sein[1]); denn das eingeschlossene Wasser ist, wie sich hier ergibt, ebenso, wenn auch viel schwächer, festgehalten (angezogen). Wir haben leider noch keine Ausdrücke zur Unterscheidung. Vorläufig konnten wir die Wörter: eingeschlossenes Imbibitionswasser und absorbiertes Imbibitionswasser anwenden.

Im Vergleich mit den Hydrogelen des Kupferoxyds und der Kieselsäure hält das Hydrogel des Eisenoxyds (aus verdünnter Ferrilösung

[1]) Siehe über die Bildung, die Struktur des Gels usw. II. Abhandlung S. 307 u. 308, und I. Abhandlung S. 198 und 274—276.

abgeschieden) das Wasser noch stärker absorbiert als diese. Ich gebe in der folgenden Tabelle die Zahlen für 3 Dampfspannungen.

Bei 15°.

Hydrogel von		Dampfspannung 12^2 m Mol. H_2O	Dampfspannung 9 mm Mol. H_2O	Dampfspannung 0 mm Mol. H_2O
Frisch bereitet	Fe_2O_3	$\pm 9^1/_3$	$\pm 4{,}5$	1,5
	CuO	± 7	1,8	1,1
	SiO_2	± 6	2,5	0,3

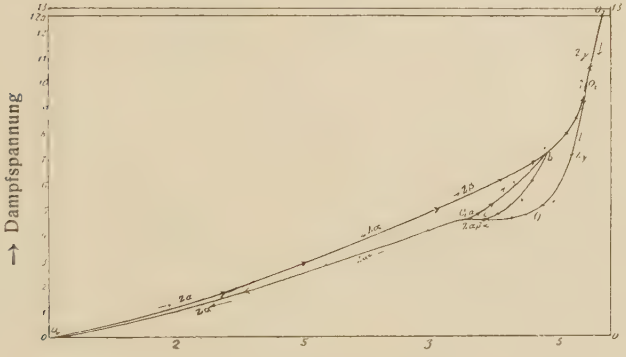


Fig. 2. Metazinnsäure und KCl-Lösung.

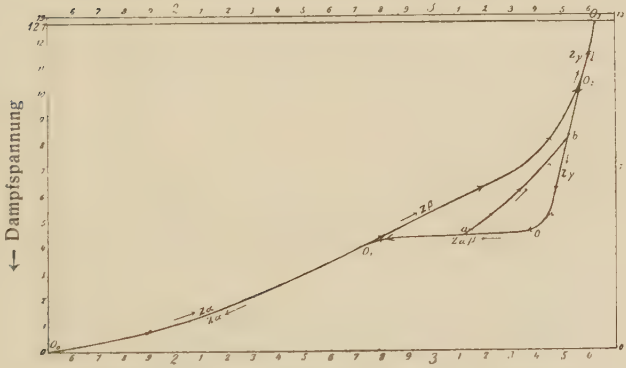


Fig. 3.

Wie bei dem Hydrogel von CuO und SiO_2, so nimmt der Wassergehalt auf dem ersten Teil der Entwässerungskurve (A ↓) des Hydrogels von Fe_2O_3 zwischen 12^7 und 10^5 mm viel stärker ab als die Dampfspannung. Zwischen 10^5 und 9^5 wird die Abnahme allmählich

weniger stark, so daß die Kurve konvex wird.[1]) Von 9^5 mm ab nimmt die Kurve einen fast geraden Verlauf, so daß Wassergehalt und Dampfspannung gleichmäßig abnehmen. Von etwa 5—4 mm ab, bei einem Gehalt von $\pm 3{,}5\,H_2O$, scheint es jedoch, als ob die Kurve ihre Richtung etwas änderte und schwach konkav würde. Die Kraft, womit das Wasser im Gel absorbiert ist, nimmt regelmäßig zu, je nachdem die Menge Wasser abnimmt (denn die Dampfspannung des Gels nimmt regelmäßig ab); nur scheint bei den letzten Mengen Wasser, welche bei der Entwässerung (bei 15^0) verdampfen, der Gehalt wieder etwas stärker abzunehmen als die Dampfspannung.

Ein Umschlagspunkt O, wie bei der Kieselsäure, wo eine neue Koagulierung stattfindet, und die Kurve eine mehr horizontale Richtung annimmt[2]), tut sich beim Eisenoxyd nicht hervor. Jedoch besteht ein gewissermaßen ähnlicher Punkt auf der Kurve, und dieser kommt später bei der Wiederwässerung deutlich zum Vorschein (siehe unten).

Der Punkt O bei der Entwässerung der Kieselsäure ist nämlich auch der Punkt, von welchem aus die Umkehrbarkeit des Prozesses anfängt (Entwässerung, Wiederwässerung, Wiederentwässerung). Nun ist ein solcher Punkt auf der Entwässerungskurve des Eisenoxydhydrogels nachzuweisen. Er liegt bei $\pm 3{,}5\,H_2O$ und einer Dampfspannung von 5—4 mm.

Wenn man von irgend einem Punkte der Kurve $A\downarrow$ wieder zur Wiederwässerung schreitet (durch Behandeln des Gels mit höheren Dampfspannungen bis zum gesättigten Dampf), so wird nur 0,1—$0{,}2\,H_2O$ zurück absorbiert, solange man diesen Punkt O noch nicht erreicht hat. An diesem Punkt vorbei führt die Wiederwässerung immer wieder zu $\pm 3{,}6^5 H_2O$. —

Der Entwässerungsprozeß ist also von diesem Punkte O an umkehrbar. Die folgende Tabelle und die Fig. 1 machen es anschaulich. Die Wiederwässerungskurven $A\gamma\uparrow$, die von a, b, c, d ausgehen, sind in Fig. 1 mit den darauf bestimmten Punkten gezeichnet. Zwischen d und e liegt der Punkt O.

(Siehe die Tabelle auf der nächsten Seite.)

Also quillt das Gel nicht wieder im Wasser auf; sondern das Vermögen, das verdampfte Wasser zurück zu absorbieren, geht bei der

[1]) Man vergleiche die Form der Entwässerungskurve des Hydrogels von CuO (S. 181), des Hydrogels von SiO_2 (S. 214) mit der Kurve von Eisenoxyd auf Fig. 1.

[2]) Das Absorptionsvermögen hat bei der Kieselsäure bei O abgenommen, denn bei der weiteren Entwässerung nimmt der Gehalt viel stärker ab als die Dampfspannung zwischen den Punkten O und O_1.

Entwässerung so gut wie verloren, solange der Gehalt von $\pm 3{,}5 H_2O$ noch nicht erreicht ist. Die letzte Menge Wasser von $\pm 2 H_2O$, welche noch bei weiterer Entwässerung verdampft (bei 15°), kann wieder zurückabsorbiert werden unter höheren Dampfspannungen. Jedoch tritt dabei eine Hysteresis auf, wie unten beschrieben wird.

Punkt auf der Kurve A ↓	Initialer Gehalt Mol. H_2O	Wiederwässerung Gehalt im gesättigten Wasserdampf Mol. H_2O	Absorbiert Mol. H_2O
a	6,5	$\pm 6{,}7$	$\pm 0{,}2$
b	6,0	$\pm 6{,}1^5$	$\pm 0{,}15$
c	4,5	$\pm 4^7$	$\pm 0{,}2$
d	$4{,}0^7$	$\pm 4{,}1^7$	$\pm 0{,}1$
e	3,1	$\pm 3{,}6$	$\pm 0{,}5$
O_0	1,5	$\pm 3{,}6$	$\pm 2{,}1$

Es fragt sich, ob hier (bei O) der Übergang liegt von schwächer gebundenem Wasser $L_2^{fl.}$ (das im Gewebe eingeschlossene Wasser oder eingeschlossenes Imbibitionswasser) zu dem in $L_1^{koll.}$ absorbierten Wasser (absorbiertes Imbibitionswasser). Wenn diese Ansicht richtig ist, so muß dieser Übergang jedoch ein allmählicher sein, wie sich aus der Form der Kurve ergibt.

Es war die Frage, ob das Gel bei der Entwässerung zwischen O und O_0 Hohlräume bekommt und darin Luft (im allgemeinen Gase) verdichtet, welche beim Untertauchen in Wasser in Blasen entweicht, wie ich bei der Kieselsäure gefunden habe. Das frische Gel IV, bis O_0 entwässert, zeigte allerdings unter dem Mikroskope die Erscheinung, aber sehr schwach, und nur in dem Fall deutlich, wenn ein Aggregat von kleinen Parzellen auf dem Objektglase des Mikroskops vorlag. Der Zweifel entstand also, ob diese wenigen Luftblasen wohl aus dem Gelgewebe und nicht aus den Zwischenräumen der aneinander haftenden Parzellen herrührten. Jedoch wurde die Erscheinung beim Gel 7 Jahre alt (ebenso bis O_0 entwässert) unzweideutig beobachtet. Ihre Gelsubstanz bestand aus dünnen, durchsichtigen Stückchen. Sobald zufließendes Wasser diese getränkt hatte, kamen an sehr vielen Stellen auf der Oberfläche und an den Rändern kleinere und größere Luftblasen hervor, ganz wie bei der Kieselsäure, jedoch bei weitem nicht so zahlreich. Ihr Gesamtvolumen schätze ich nicht so groß wie das Gelvolum.

Das Gel I (16 J. alt) dagegen zeigte die Erscheinung der Hohlräume gar nicht.

III Die Kurve der Wiederwässerung Z↑.

Die Wiederwässerung von Punkten der Kurve A↓ aus wurde schon oben behandelt. Die Wiederwässerung vom Endpunkte O_0 der Kurve A↑ aus gibt die Endkurve Z↑. Sie ist bestimmt worden sowohl für das frische Hydrogel IV Nr. 9, das durch Stehen über Schwefelsäure am schnellsten (7 Tagen) entwässert war, als auch für 2 Proben, die langsam entwässert waren.

Die Endkurven Z↑ sind dargestellt:

In Fig. 1 IV Nr. 4, nachdem das Gel nacheinander entwässert war, bei 9, 7 und 2 mm Dampfspannung.

In Fig. 2 von IV Nr. 7, nachdem es nacheinander bei 8, 6, 1,9, 0,8, 0,0 mm Dampfspannung entwässert war.

In Fig. 3 von IV Nr. 9, nachdem es in 7 Tagen über starker Schwefelsäure entwässert war.

Die Kurve Z↑ ist derjenigen der Kieselsäure und des Kupferoxyds ähnlich. Sie besteht gleichfalls aus 3 Zweigen, Zα, Zβ, Zγ, mit den Punkten O_0, O_1, O_2, O_3, doch zeichnen sich diese Punkte weniger scharf als bei der Kieselsäure aus. Erst bei Zweig Zα↑ fällt die Kurve fast zusammen mit A↓, aber bei O_1 (Dampfspannung ungefähr 4 mm) entfernt sie sich mehr und mehr davon, so daß bei derselben Dampfspannung ein kleinerer Wassergehalt erhalten wird (Zweig Zβ↑). In O_2 (ungefähr 8—9 mm Dampfspannung) ist der Gehalt von 3,4—3,5H_3O wieder erreicht; es fängt dann der Zweig Zγ↑ an, und in O_3 (gesättigter Dampfspannung) ist der Gehalt nur bis 3,6—3,7 gestiegen.

Das Gleichgewicht wird bei allen Dampfspannungen in kurzer Zeit, innerhalb 1—2 Tagen, erreicht.

IV. Die Kurve der Wiederentwässerung.

Diese Kurve Zγ↓ ist ebenso derjenigen der Kieselsäure ähnlich. Von O_3 nach O_2 fällt sie fast mit Zγ↑ zusammen, und entfernt sich dann davon, bis sie O erreicht.

Und hier kommt nun der Punkt deutlich zum Vorschein, von dem oben die Rede gewesen ist (S. 376), ebenso wie bei der Kieselsäure. Er liegt bei einem Gehalt von $\pm 3{,}4H_2O$ und einer Dampfspannung zwischen 4,6 und 4,3 mm (siehe Fig. 1, 2, 3). Von da aus ist der Prozeß der Entwässerung umkehrbar, mit derselben Erscheinung der Hysteresis. Während nun auf jedem Punkt von Zγ↓, ebenso wie bei der Kieselsäure, das Gleichgewicht innerhalb 1—2 Tagen erreicht wird,

so wird das Gleichgewicht auf einem Punkt der Kurve zwischen O und O_1 erst nach längerer Zeit erreicht, z. B. bei IV Nr. 7 erst nach einem Monat. Dabei nimmt der Gehalt bedeutend ab, so daß die

	Fig. 2 IV Nr. 7	Fig. 1 IV Nr. 4	Fig. 3 IV Nr. 9	IV Nr. 7	IV Nr. 4	IV Nr. 9
Dampfspannung mm	Gleichgewichtsgehalt auf Z ↓ Mol. H_2O			Zeit, innerhalb welcher Gleichgewicht entstand Tage		
6^2	3,55	3,44	3,46	2	1	1
5^2	3,45	3,38	3,45	1	1	1
4^9	3,36	—	3,40	1	—	$1^1/_2$
4^6	3,31	—	3,37	2	—	5
4^3	3,0	2,85	2,77	26*	7	7
2^9	2,58	2,54	2,52	7	2	
1^9	2,29	2,24	2,23	3	2	6
0,8	—	1,93	1,9	2	3	
0,0	1,52--1,38	1,49—1,39	1,48	3—17	6—12	14

* Kleine Beschleunigungen und Verzögerungen traten in diesem Zeitverlauf auf. Bei einem wiederholten Versuch trat erst nach 36 Tagen Stillstand ein; es wurde der Gehalt $2{,}88H_2O$ erhalten.

Kurve fast horizontal wird (wie bei der Kieselsäure). Die vorstehende Tabelle und die Figg. 2 und 3 machen das alles anschaulich.

Bei einer Dampfspannung von fast 4,6 mm wird also der Punkt O und bei der Dampfspannung von $\pm$ 4,3 mm wird der Punkt O_1 erreicht. Im Punkte O_1 müßte nun $Z\downarrow$ wieder mit $Z\uparrow$ zusammenfallen, und also $Z\alpha\downarrow = Z\alpha\uparrow$ sein. Jedoch ergab sich das nur bei IV Nr. 9 (siehe Fig. 3), und nur annähernd bei Nr. 4 und Nr. 7, wie Fig. 1 und 2 ausweisen. Das letztere scheint mir wohl der allgemeinste Fall bei den Kolloiden zu sein.

Die Hysteresis, die bei der Kieselsäure zuerst beobachtet wurde, fehlt also auch bei dem Hydrogel von Fe_2O_3 nicht.

Die Kurven $Z\uparrow$ und $Z\downarrow$ sind also nicht umkehrbar, namentlich in den Zweigen $Z\alpha\beta\downarrow$ und $Z\beta\uparrow$; sie sind nur in einer Richtung zu durchlaufen, nämlich in der Richtung der Pfeilchen. Es findet bei der langsamen Entwässerung zwischen O und O_1 (auf $Z\alpha\beta\downarrow$) eine Abschwächung des Absorptionsvermögens statt, die bei der Wiederwässerung nachwirkt. Es findet dagegen bei der Wiederwässerung unter den höheren Dampfspannungen auf $Z\beta\uparrow$ eine Verstärkung des Absorptionsvermögens statt, die auf die Wiederwässerungskurve nachwirkt, so daß der Punkt O von neuem erreicht wird.

Der Punkt O entspricht also dem Umschlagspunkt der Kieselsäure,

obgleich die Änderung sich nicht nach außen verrät. Er hat dieselbe Bedeutung, nämlich die, daß von diesem Punkt an die Entwässerung und Wiederwässerung auf dem oben beschriebenen Umwege umkehrbar ist, das heißt, daß das Gel immer soviel Wasser wieder aufnehmen kann, als es nach der Erreichung dieses Punktes bei der weiteren Entwässerung verloren hat, und noch $\pm 0{,}2\,H_2O$ dazu.[1])

Aus diesem Verhalten folgt, daß die Kurven, welche ich bei der Kieselsäure Zwischenkurven ↓ und ↑ genannt habe, in der Figur OO_1O_2O auch hier verwirklicht sind. Von jedem Punkt zwischen O und O_1 muß bei Wiederwässerung eine Kurve ↑ entstehen, die in der Richtung des Punktes O_2 läuft. Von jedem Punkte auf der Kurve Z↑ aus, zwischen O_1 und O_2 muß durch Wiederentwässerung eine Kurve ↓ entstehen, die in einem Punkte von Z↓, zwischen O und O_1 auskommt. Drei solcher Kurven, zwei der Wiederwässerung (a b), eine der Wiederentwässerung (b c), sind bestimmt worden und in Figg. 2 und 3 graphisch dargestellt.[2]) Das Gleichgewicht wurde auf diesen Zwischenkurven immer innerhalb 2—3 Tagen erreicht; für jede dieser kleinen Kurven wurden 4 oder 6 (in den Figuren 2 und 3 angegebene) Punkte bestimmt, bei Dampfspannungen zwischen 4[2] und 7,2 mm.

V. Einfluß der Modifikation.

Die Hydrogele 1. aus verschiedenen kolloiden, wässerigen Lösungen (Hydrosolen) von Fe_2O_3, entweder nach Graham, oder nach Péan de St. Gilles, oder nach E. Grimaux bereitet, 2. aus konzentrierten oder verdünnten wässerigen Lösungen von Ferrisalzen durch ein Alkali bei verschiedenen Temperaturen niedergeschlagen — alle diese Hydrogele besitzen verschiedene Zusammensetzung und zeigen in ihren Eigenschaften (Dichte, Löslichkeit usw.) kleine Differenzen. Außerdem erleiden sie Modifikationen durch die Zeit, die Temperatur, wenn sie unter Wasser verbleiben, mit Wasser erhitzt werden usw. Bei dem durch Koagulation aus einem Hydrosol entstandenen Gel beobachtete M. Berthelot, daß es eine Reihe von Umsetzungen erleidet

[1]) D. h. wenn sein Gehalt gefallen ist unter 3,4—3,3 bis zu 1,5—1,3, dann kann es sich immer wieder wässern bis zu $\pm 3{,}6$ unter gesättigter Dampfspannung.

[2]) In Figg. 2 und 3 sind die Abszissen (Wassergehalt in Molekülen) doppelt so groß genommen als auf Fig. 1. Dadurch kommen die Zwischenkrümmungen deutlicher hervor.

— Wasserverlust und Verdichtung —, welche von Wärmeentwickelung begleitet sind, die sich ins Unendliche fortsetzen.

Bei diesen Modifikationen nimmt neben dem Absorptionsvermögen auch die Löslichkeit in Säuren ab.

Auch das gelbe, wasserhaltige Eisenoxyd, nach den Methoden von Philips, Muck oder D. Tommasi bereitet, ist eine amorphe Substanz. Obgleich sie vom Anfang ab im dichteren Zustande ist als die der obigen Hydrogele, muß sie jedoch diesen zugezählt werden. Sie bindet das Wasser etwas stärker als das braunrote Gel und erleidet auch allerhand Modifikationen.

Die Bestimmungen des Wassergehaltes der auf verschiedene Weise bereiteten und modifizierten Substanzen haben nach verschiedenen Untersuchern (Davies, Lefort, Péan de St. Gilles, Wittstein, Schaffner, Muck, D. Tommasi usw.), keinen anderen Wert, als daß sie vorübergehenden und zufälligen Zuständen des Kolloids entsprechen.[1])

Selbst die Substanzen I, II, IV, obgleich nach derselben Methode, doch wahrscheinlich aus Lösungen verschiedener Stärke bereitet, ergaben Unterschiede in der Zusammensetzung bei gleicher Dampfspannung.

VI. Modifikation bei der Entwässerung.

1. weist die Nichtumkehrbarkeit der Entwässerung (solange der Punkt O noch nicht erreicht ist) daraufhin, daß das Gel, indem es Wasser verliert und dichter wird, sich bleibend modifiziert. 2. fallen die Kurven Z, welche bei verschiedenen Proben derselben frischen Substanz V erhalten sind, nicht ganz zusammen, obgleich die bestimmten Punkte jeder Probesubstanz sich in einer Kurve vereinigen ließen. Ihr Absorptionsvermögen war also auch nach der Entwässerung etwas verschieden.[2]). 3. ergab sich ein Einfluß der Entwässerungsgeschwindigkeit auf das Absorptionsvermögen, wie die folgende Tabelle anschaulich macht:

---

[1]) Siehe die mehr ausführliche Betrachtung in Recueil 7, 106—114 (1888).

[2]) So waren die Gehaltszahlen der Z-Kurven von IV Nr. 7 bei gleicher Dampfspannung immer etwas höher als die von IV Nr. 4. Wie man aus Figg. 2 und 3 ersieht, gilt dies auch für die Z-Kurven von IV Nr. 7 und IV Nr. 9. Selbst die Z-Kurven von IV Nr. 10 (die nicht mitgeteilt sind) deckten nicht dieselben von IV Nr. 9, obgleich beide über starker Schwefelsäure entwässert waren und also den schnellsten Entwässerungsgang erlitten hatten

Gehalt in O_0 bei 0^0 mm Dampfspannung.

			Nach ± 7 Tagen	Nach ± 14 Tagen	Nach ± 1 Monat	Blieb konstant während
Nr. 9 und 10	Nach schnellster Entwässerung*	A↓ und Z↓	± 1,51[5] ***	1,48	1,48	2 Monaten
Nr. 6, 7 und 4	Nach langsamer Entwässerung**	A↓ und Z↓	± 1,51[5] †	1,38	1,33 (konstant geworden)	1 Monat

* Das Gel wurde gleich über Schwefelsäure entwässert.

** Das Gel wurde vorher nacheinander bei 10 mm und bei noch drei niedrigeren Dampfspannungen entwässert.

*** Mittelwert aus 5 Bestimmungen: höchster 1,53, niedrigster 1,5.

† Mittelwert aus 5 Bestimmungen: höchster 1,53, niedrigster 1,49.

Der langsamere Entwässerungsgang schwächte das Absorptionsvermögen bei der Dampfspannung 0,0 mm mehr ab als der schnellste Gang.

VII. Modifikation durch die Zeit und durch Verbleiben unter Wasser.

Die Untersuchung der Substanz I, die jetzt 16 Jahre älter geworden war, zeigte ein weiteres Zurückgehen des Absorptionsvermögens an.

	I (1882) Mol. H_2O	I 6 Jahre älter (1888) Mol. H_2O	I 16 Jahre älter (1898) Mol. H_2O
Initialgehalt	6,03	5,32	1,75
In Zimmerluft	4,1—4,0	—	1,5—1,4
Im trockenen Raum	1,6	1,05	0,73
An der Luft bei 100^0 erhitzt	1,3[7]	0,81	0,51
Im trockenen Raum bei 100^0 erhitzt, bis konstant	0,96	0,45	—

Die Vergleichung der Isotherme A↓ von I 16 Jahre und A↓ von V 7 Jahre unter Wasser mit der Isotherme A↓ des frisch bereiteten Gels IV (frisch) (siehe Fig. 1) macht ersichtlich, wie stark das Absorptionsvermögen abgenommen hat, sowohl durch das Alter, wie durch langes Verbleiben unter Wasser.

Um die Kurve A↓ von IV (frisch) nicht undeutlich zu machen, ist der Kurventeil von V 7 Jahre unter Wasser, der den Dampfspannun-

gen 12^2—11 mm entspricht, fortgelassen, so daß diese Kurve auf der Zeichnung erst bei 11 mm anfängt. Der Gehalt bei 12^2 mm war sehr hoch, ± 11 Mol. H_2O, ähnlich wie der des frischen Gels, und betrug 4,4 Mol. H_2O bei 11^6 mm.

Die Kurve A↓ von I 16 Jahre fängt bei 9 mm an, denn es enthielt initial 1,73 H_2O, und erhielt bei 9 mm die Zusammensetzung Fe_2O_3 1,69 H_2O.

Die Entwässerungskurven von I 16 Jahre und von V 7 Jahren unter Wasser sind nicht sehr verschieden; das letzte Gel hält bei 0 mm Dampfspannung mehr Wasser zurück als I 16 Jahre, resp. 1,1 und 0,73 H_2O.

Ihre Kurven Z↑ und Z↓ fallen für die Dampfspannungen 0—10 mm fast zusammen mit A↓, oder sind nur wenig niedriger. Die Punkte O, O_1 und O_2 sind nach kleineren Gehalten und höheren Dampfspannungen verschoben; die Hysteresis macht sich also erst bei den höheren Dampfspannungen, oberhalb 10 mm, bemerkbar, und ist bei I 16 Jahre im Verschwinden begriffen, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt. (Die Kurven Z↑ und Z↓ sind in der Figur 1 fortgelassen.)

Dampfspannung mm	V 7 Jahre unter Wasser			I 16 Jahre älter geworden		
	Z↑ Wiederwässerung Mol. H_2O	Z↓ Wiederentwässerung Mol. H_2O	Differenz Mol. H_2O	Z↑ Wiederwässerung Mol. H_2O	Z↓ Wiederentwässerung Mol. H_2O	Differenz Mol. H_2O
9	1,5	1,5	0	1,56	1,56	0
10	1,66	1,73	0,07	1,63	1,65	0,02
10^7	1,85	1,95	0,1	1,74	1,77	0,03
11^6	3,02	4,5	1,5	2,23	2,47	0,24
12^2	6,7	7,96	1,3	3,35	3,60	0,18
12^7 (gesättigt)	8,6			3,66 nach 5 Tagen; 8,2 nach 3 Monaten		

Wie bei der modifizierten Kieselsäure beobachtet wurde, bringt die Modifikation durch die Zeit und durch langes Verbleiben unter Wasser beim Gel von Fe_2O_3 ebenso eine Änderung im Bau hervor, wodurch es bei der höchsten Wasserdampfspannung sehr viel Wasser absorbieren kann, viel mehr als das entwässerte frische Gel vermag, was sich aus der folgenden Tabelle ergibt.

Wiederwässerung.

Dampfspannung mm	Z↑ IV frisch Mol. H_2O	Z↑ V 7 Jahre unter Wasser Mol. H_2O	Z↑ I 16 Jahre Mol. H_2O
10	3,55	1,66	1,63
10^7	3,58	1,85	1,74
11^6	3,60	3,02	2,23
12^2	3,62	6,7 (nach 14 Tagen)	3,35
12^7 gesättigt	3,64	8,6 (nach 5 Tagen)	3,66 (nach 5 Tagen) 8,2 (nach 3 Monaten)

Die Zunahme von 3,66 bis 8,2 H_2O bei I 16 Jahre unter gesättigtem Wasserdampf fand während 3 Monaten ganz regelmäßig statt. Täglich wurde ungefähr $0{,}04^6$ Mol. H_2O aufgenommen. Nachher blieb dieser Gehalt von 8,2 H_2O konstant, wie es während 2 Monaten beobachtet wurde.

Auch das noch nicht entwässerte Gel I 16 Jahre, das einen Wassergehalt von 1,74 H_2O besaß, absorbierte im gesättigten Wasserdampf soviel Wasser, daß es enthielt:

Nach 6 Tagen . . . . . 3,66 H_2O
und dann nach $5^1/_4$ Monaten durch Aufnahme von
$\pm 0{,}04$ Mol. H_2O täglich [1]) . . . . . 8,9 H_2O.

Dieser Gehalt von 8,9 H_2O blieb während 2 Monaten konstant. Merkwürdig ist es, daß dieser sehr hohe (in gesätt. Wasserdampf erhaltene) Gehalt von 8,2 und 8,9 H_2O bei 12^2 mm Dampfspannung wieder mit konstanter Geschwindigkeit auf 3,6 H_2O zurückkam. Diese Verdampfung fand jedoch in viel kürzerer Zeit statt als für die Absorption (von 3,6 bis 8,2 und 8,9 H_2O) nötig gewesen war, und zwar neunmal kürzer für die eine Probe, siebenmal für die andere. Daß dieses Verhältnis bei beiden Proben nicht dasselbe war, liegt wohl daran, daß die Menge der Substanz der zweiten Probe größer war.

Da die tägliche Wasserabsorption von I 16 Jahre unter gesättigtem Wasserdampf (nachdem er in wenigen Tagen den Gehalt von 3,66 H_2O erreicht hatte) während 5 Monaten eine fast konstante war, so muß diese Vermehrung des Absorptionsvermögens sehr langsam durch die Wasserdampfspannung von 12^7 mm bei 15° im Gel hervorgebracht werden, wie sie unter 12^2 mm wieder mit konstanter jedoch viel größerer Geschwindigkeit verloren geht.

[1]) Variierend zwischen 0,033 und 0,06.

Bei frischem Gel, das (bei 15°) ganz oder teilweise entwässert wurde, fand dieser Prozeß nicht statt, denn der Gehalt erreicht bei 11 mm schon 3,6 H_2O und steigt fast nicht mehr unter gesättigter Dampfspannung. Bei dem entwässerten Gel V (7 Jahre unter Wasser) dagegen vollzieht er sich in wenigen Tagen, wie die Zahlen: 6,7 H_2O in 14 Tagen bei 12°, und 8,6 H_2O in 5 Tagen bei gesättigter Dampfspannung, in vorstehender Tabelle zeigen.

Die Modifikation, durch Zeit und durch Verbleiben unter Wasser hervorgebracht, bringt also den Zustand des Hydrogels dem Grenzfall näher, den ich bei der Kieselsäure nachgewiesen habe.[1])

Merkwürdig ist es, daß die große Zunahme des Absorptionsvermögens unter den höchsten Dampfspannungen bei I 16 Jahre einige Monate erheischte, und bei V 7 Jahre unter Wasser nur einige Tage. Das weist auf Verschiedenheiten im Bau, die wir allerdings nicht erklären können, hin.

Jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, daß das Entstehen von Hohlräumen bei der Entwässerung von V (7 J. u. W.), das nicht oder nur spärliche Entstehen derselben bei IV (frisch), und das Nichtentstehen derselben bei I 16 Jahre damit zusammenhängt. Das Gel, welches Hohlräume besitzt, absorbiert die große Menge von reichlich $8^1/_2$ Mol. H_2O bei höheren Dampfspannungen in kurzer Zeit; das Gel, das die Hohlräume nicht hat, absorbiert diese Menge Wasser erst unter der höchsten Dampfspannung in einem Zeitraum von Monaten, und zwar mit konstanter Geschwindigkeit.

Die nach Philips bereitete gelbe Modifikation des kolloiden Eisenoxyds ist dichter als die rote. Daß ihr Absorptionsvermögen ein anderes ist, habe ich früher bewiesen[2]); sie hält an der Luft bei 15° weniger, jedoch bei höheren Temperaturen (bis zu 200° ungefähr) mehr Wasser zurück, als die rote.

VIII. Zusammensetzung an der Zimmerluft.

Es kann jetzt erklärt werden, wie zufälligerweise für ein Hydrogel, das an der Luft getrocknet ist, bei gewöhnlicher Temperatur eine Zusammensetzung gefunden wird, die einer einfachen ganzen Zahl von Mol. H_2O entspricht (z. B. $4H_2O$). Man bekommt bei verschiedenen Präparaten, selbst wenn sie nach derselben Methode frisch bereitet sind, verschiedene Zusammensetzung.

[1]) I. Abhandlung S. 253, 280—81 und die Kurve A auf der schematischen Figur 10, S. 240.

[2]) Siehe die Tabelle in Recueil di trav. chim. 7, 113 (1888).

Der Zimmerluft ausgesetzt.

Versuchssubstanz:	Initialer Gehalt Mol. H_2O	Täglicher Wasserverlust regelmäßig abnehmend: Gehalt (Mol. H_2O) abgenommen	Täglicher Wasserverlust unregelmäßig abnehmend*: Gehalt (Mol. H_2O) abgenommen	Gewicht abnehmend und zunehmend mit der Abnahme und Zunahme der Luftfeuchtigkeit: Gehalt (Mol. H_2O) schwankend zwischen
IV Frisch bereitet, ausgepreßt	18,6	bis zu 5,4 in 9 Tagen	von 5,4—4,6 in 3 Monaten	4,6 und 45 während 3 Monaten
I Präparat aus einer chemischen Fabrik	6,0[3]	bis zu 5,0[5] in 5 Tagen	von 5,0[5]—4,2[3] in 2 Monaten	4,2 und 4,0[8] während 2 Monaten 4,0 nach 1 Jahr
II Frisch bereitet, ausgepreßt zwischen Filtrierpapier	5,4[3]	bis zu 4,4 in 12 Tagen	von 4,4—4,2 in 2 Monaten	4,2 und 4,1 während 2 Monaten
III Frisch bereitet, ausgefroren und ausgepreßt zwischen Filtrierpapier	7,4	bis zu 4,8 in 1 Monat	—	—
I 16 Jahre alt	1,7	—	—	1,6 und 1,5
V 7 Jahre unter Wasser	± 33,0	bis zu 1,6[4] in 4 Tagen	—	1,6 und 1,5

*) Unregelmäßig, weil bei höherem Feuchtigkeitsgehalt der Luft wieder Wasserdampf absorbiert wird.

Ich erhielt also bei frischen Gelen einen Gehalt zwischen 4,0 und 4,8 H_2O, nach längerer Zeit. Jedoch muß der Feuchtigkeitsgehalt der Luft nicht stark variieren, soll die Zusammensetzung annähernd konstant bleiben.

Es wurde am 2. August eine Probe von IV (frisch) (Nr. 10) gegen den Luftstaub geschützt an die Luft gestellt, und während fast 8 Monaten täglich gewogen, und der Stand eines Hygrometers (von Klinkerfues) täglich beobachtet. Der initiale Gehalt des ausgepreßten Gels war 18,0 H_2O. Der Entwässerungsgang läßt sich in drei Perioden zerteilen.

Vom 2.—11. August (1. Periode) verdampft das Wasser mit regelmäßig abnehmender Geschwindigkeit von 18,0—5,4 H_2O.

In der 2. Periode von 42 Tagen (von der 2. bis zur 7. Woche)

wurde der Verlust unregelmäßig, denn an 9 verschiedenen Tagen überwog die Aufnahme an Wasser aus der Luft den Verlust infolge einer Steigung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft an diesen Tagen. Indessen fiel der Gehalt bis $4{,}64^8 H_2O$.

In der 3. Periode von der 7. Woche bis zur 31. Woche (der Versuch wird fortgesetzt) wurde mit jedem Steigen des Hygrometers eine Zunahme des Gehaltes, mit jedem Fallen des Hygrometers eine Abnahme des Gehaltes, beim Stillstand des Hygrometers ein Stillstand des Gehaltes beobachtet.[1]) In den ersten 55 Tagen dieser Periode war:

der höchste Gehalt . . . $4{,}65^8$, beim Hygrometerstand 86^0,
der niedrigste Gehalt . . $4{,}58^0$, „ „ 69^0,
indem der Hygrometerstand im Mittel[2]) betrug . . . . 78^2.

Die Zusammensetzung des Gels war nach 55 Tagen scheinbar konstant geblieben, denn zufälligerweise war die Summe der Verluste an 26 Tagen ($0{,}24^4 H_2O$) der Summe der Zunahme an 27 Tagen ($0{,}21^2 H_2O$) fast gleich. Da jedoch in den folgenden 19 Tagen der niedrigste Gehalt $4{,}54^4$ betrug bei 70^0, und in den darauffolgenden 35 und 57 Tagen:

	35 Tage	57 Tage
der höchte Gehalt war	$4{,}57^2$ bei 82^0,	$4{,}50^8$ bei 78^0
der niedrigste „ „	$4{,}45^8$ bei 65^0,	$4{,}28^1$ bei 55^0

so fand doch noch eine fortwährende kleine Abnahme statt, die den wiederholten, kleinen Abnahmen der Luftfeuchtigkeit, wenigstens größtenteils, zuzuschreiben sind. Denn nach jeder dadurch erfolgten Erniedrigung des Gehaltes stellt eine Steigung der Luftfeuchtigkeit den früheren Wassergehalt nicht wieder her. Dies kommt daher, daß die Kurve A nicht umkehrbar ist.

Um den Einfluß von höheren Dampfspannungen kennen zu lernen,

---

[1]) Zum Beispiel:

		Hygrometer (Klinkerf.)	Gehalt Mol. H_2O
4 Tage	2.— 5. Jan.	80^0 konst.	$4{,}55^4$ konst.
2 „	10.—11. „	82^0 „	$4{,}56^4$ „
2 „	23.—24. „	76^0 „	$4{,}50^5$ „
1 Tag	25. „	68	$4{,}47^9$
1 „	27. „	62	$4{,}47^0$
1 „	30. „	68	$4{,}47^9$

[2]) Erhalten durch Teilung der Tagezahl in die Summe der täglich beobachteten Hygrometeranzeigungen. Dieser Mittelwert ist also nicht genau, jedoch für den Zweck brauchbar.

wurde das Gel der Wiederwässerung ausgesetzt. Sein Gehalt war $4{,}55^4$ bei $\pm$ 9 mm und wurde:

bei 10 mm . . . . . $4{,}59^7$ Mol. H_2O,
„ 10^7 mm . . . . . $4{,}63^5$ „ „
„ 11^6 mm . . . . . $4{,}72^4$ „ „
„ 12^2 mm . . . . . 4,83 „ „

Da nun der Feuchtigkeitsgrad der Zimmerluft wohl nie über 10^7 mm steigt, so könnte also der Wassergehalt des Gels nach Erreichung des Gehaltes von $4{,}55\,H_2O$ bei $-$ 9 mm nie über 4,63 steigen. Nachher, als der Gehalt allmählich auf $4{,}45\,H_2O$ gefallen war, konnte eine gleiche Steigung der Feuchtigkeit den Gehalt nicht mehr erhöhen auf $\pm$ $4{,}63\,H_2O$, sondern nur auf $\pm$ 4,53 usw.

Senkt sich der Feuchtigkeitsgrad auf 70—60° (Hygrom. Klinkerf.), welcher ungefähr einer Dampfspannung von 8^5—7^5 mm entspricht, und bleibt derselbe lange genug erhalten, dann kann das Gel noch abnehmen bis zu einem Gehalt von 4,2 bis bis $4\,H_2O$, denn ich erhielt:

für IV frisch (Nr. 7) bei 7,2 mm . . . . . 4,44 H_2O
welche Menge in 2 Monaten abnahm bis 3,96 „
und dann $3^1/_2$ Mon. fast konstant blieb,
denn es verlor nicht mehr als . . . 0,07 „

Hat der Gehalt abgenommen bis zu 4,0, dann wird er bei einem Steigen der Feuchtigkeit z. B. bis zu 10 mm Dampfspannung nur bis zu $\pm$ $4{,}0^5$ steigen.

Da nun der mittlere Feuchtigkeitsgehalt in dieser Zeit wenig variierte (76°, 78,2°, 76,4°, 77°), nicht höher stieg als 83°, nicht niedriger als 66° in der 2. Periode und 65° in der 3. (I, II, III), so ist es begreiflich, daß die Differenzen des Gehaltes nicht mehr als $0{,}2\,H_2O$ betrugen. In der 3. Periode IV jedoch war zuletzt der niedrigste Stand 55°, der Stand im Mittel 68. Da fiel der Gehalt noch $0{,}17^7\,H_2O$. Das Gel hatte noch nicht den Gleichgewichtsgehalt erreicht, der dem niedrigsten Feuchtigkeitsgrad der Luft entspricht, welchem es ausgesetzt gewesen ist. Dazu müßte es offenbar längere Zeit unter dieser Spannung verbleiben. Ein Gehalt von $\pm$ $4{,}0\,H_2O$ ist also eine sehr wahrscheinliche Grenze der Zusammensetzung, die nach einigen Monaten an der Luft erreicht wird und sich mit kleinen Variationen lange erhalten kann. Wenn jedoch das Hygrometer unter 60° sinkt und lange darauf verbleibt, dann muß der Gehalt auch unter $4\,H_2O$ sinken.

W. Spring teilt nicht mit, wie er seine Versuchssubstanz (43 g) aufbewahrt hat. Die meinige betrug 2,75 g und war in einer dünnen Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet. Nach 72 Tagen fand Spring

seine Substanz konstant, der Zusammensetzung Fe_2O_3, 3,97 H_2O entsprechend. Nach 5 Monaten fand er an einem Tage Fe_2O_3, 4,0 2 H_2O.

Wahrscheinlich hat W. Spring die Masse nicht in einer dünnen Schicht der Luft ausgesetzt, und der Feuchtigkeitsgehalt hat der Luft keine großen Schwankungen erfahren. Und so ist es begreiflich, daß er nach 5 Monaten keine Gewichtsänderung konstatierte.

IX. Einfluß der Temperatur.

Auch bei Temperaturen über 15° zeigt das Hydrogel von Fe_2O_3 alle Eigenschaften einer amorphen Substanz. 1. Es stellt sich bei jeder Temperatur ins Gleichgewicht mit der Dampfphase, wie ich früher bestimmt habe für 3 Temperaturen, 52°, 100°, 150°, und 3 Dampfspannungen (gesättigt — an der Luft — im trockenen Raum) bei der Probesubstanz I 6 Jahre[1]). 2. Es verliert kontinuierlich Wasser bei einer kontinuierlichen Erhöhung der Temperatur[2]). 3. Die Abnahme des Wassergehaltes bei konstanter Temperatur findet mit abnehmender Geschwindigkeit statt, so daß mehrere Stunden nötig sind, um sich einem Grenzwert[2]) zu nähern. 4. Die Erhitzung bringt eine bleibende Modifikation im Gel hervor, wodurch das Absorptionsvermögen abgeschwächt wird; denn je nachdem das Gel länger bei derselben Temperatur oder höher erhitzt ist, um so weniger Wasser absorbiert es nachher und hält es bei abnehmender Dampfspannung schwächer zurück (siehe die Tabelle XVI auf Seite 366 der III. Abhandlung). 5. Bei Glühhitze wird das Absorptionsvermögen ganz aufgehoben.

Auch bei der Erhitzung kommt ans Licht, daß die verschiedenen Gele einen verschiedenen Molekularbau besitzen müssen, weil eine

[1]) Siehe Recueil de trav. chim. 7, 111 (1888).

Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3.

Temp.	Unter ges. Dampfsp.	In der Zimmerluft	Im trockenen Raum
15°	±3,6	—	1,12 (nach 2 Tagen) 1,05 (nach 9 Tagen)
52°	2,5 (nach 25 Stunden)	—	0,95 (nach 10 Stunden)
100°	1,15 (nach 7 Stunden)	0,81 (nach 3 Stunden)	0,45 (nach 5 Stunden)
150°	—	0,49 (nach 2 Stunden)	0,42 (nach 2 Stunden)

[2]) Siehe Recueil de trav. chim. 7, 112 und 113 (1888).

gleiche Erhöhung der Temperatur eine verschiedene Wirkung auf die Konsistenz und die Farbe hat. So erhält nach der Glühhitze das Gel IV (frisch) eine dunkle, rotbraune Farbe, um so dunkler, je weiter es vorher entwässert ist (bei 15°). Nach Entwässerung bis 0° erhält es eine noch dunklere Farbe. Beim Feinreiben wird die Farbe heller; es zeigt sich dabei sehr hart. Jedoch löst es sich in kalter, starker Salzsäure etwas leichter, als die zwei folgenden Gele.

V 7 Jahre unter Wasser hat eine rote Farbe, bildet zusammenhaftende Stücken mit glatter Oberfläche und läßt sich viel leichter feinreiben, als IV (frisch). Die Farbe wird dabei orangerot.

I 16 Jahre hat eine schöne rote Farbe mit einem Stich ins Karmosinrote, ist sehr fein verteilt und sanft; es bietet beim Reiben im Mörser keinen Widerstand.

X. Chemisches Hydrat von Fe_2O_3, kristallinisch.

Ich verweise darauf, daß ich mit Herrn E. Klobbie[1]) ausführlich mitgeteilt habe, wie damals noch kein Übergang des Hydrogels in ein chemisches Hydrat (mit 1, 2, 3 oder mehr Mol. H_2O) beobachtet wurde, daß es uns jedoch gelungen ist, aus den hexagonalen Kristallen von Natriumferrit ($Na_2O \,.\, Fe_2O_3$), durch Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, eine Umsetzung in ein Monohydrat zu erhalten, welches:

1. Wasserdampf nicht absorbiert (nicht hygroskopisch ist);
2. bis $\pm 60°$ seine Zusammensetzung erhält; bei 100° hat es noch kein $^1/_{10}$ Mol. Wasser abgegeben;
3. kristallinisch ist. Die Kristalle haben ihre Durchsichtigkeit und ihr Polarisationsvermögen erhalten.

Es hat also eine kristallinische Beschaffenheit und ist zwischen gewissen Temperaturgrenzen unabhängig von der Dampfspannung der Gasphase und von der Temperatur.

Ich mache hier aufmerksam darauf, daß, weil die Zersetzung durch Wasser nur langsam stattfindet und die Kristalle dabei stets durchsichtig und polarisierend bleiben, wahrscheinlich hier ein Fall von Mischkristallen vorliegt; nämlich von $Fe_2O_3Na_2O$ mit $Fe_2O_3 \,.\, H_2O$. Die Zersetzung geht mit abnehmender Geschwindigkeit vor sich, und es hält schwer, das letzte $^1/_{10}$ des Moleküls Na_2O durch H_2 gänzlich zu substituieren, so daß der Kristall reines $Fe_2O_3H_2O$ geworden ist.

---

[1]) s. Abschn. C. S. 145 u. ff.

Der in der Natur vorkommende kristallinische Göthit ist ein chemisches Monohydrat, das bis zu ± 280 unabhängig von der Temperatur und der Gasphase ist[1]).

XI. Zusammenfassung.

Die Isotherme bei 15° der Ent-, Wieder- und Wiederentwässerung des Hydrogels von Fe_2O_3, aus einer verdünnten Ferrilösung durch Ammoniak abgeschieden, ist bestimmt worden, sowohl 1. vom frisch bereiteten, als auch 2. vom lufttrockenen und viele Jahre alt gewordenen, und 3. vom lange unter Wasser verbliebenen Hydrogel.

Diese Isothermen sind denen der Kieselsäure und des Kupferoxyds ähnlich.

Das Hydrogel zeigt die Eigenschaften der amorphen, speziell der kolloiden Substanzen; es bildet kein chemisches Hydrat, sondern sein Wassergehalt ist kontinuierlich abhängig 1. von dem Molekularbau, den es bei der Bereitung erhalten hat, und den Modifikationen, die es bei der Entwässerung, oder durch die Zeit, durch die Einwirkung von Wasser, durch Erhitzung usw., erlitten hat, 2. von der Konzentration der Gasphase, 3. von der Temperatur.

Die Erscheinungen einer Hysteresis bei der Wieder- und Wiederentwässerung und das Entstehen von Hohlräumen, die Gase verdichten, wurde wie früher bei der Kieselsäure beobachtet.

Es hat sich wieder herausgestellt, daß in einer amorphen (kolloiden) Substanz keine Ruhe herrscht, sondern daß eine fortwährende Änderung im physikalischen Molekularzustande und demzufolge auch in der Zusammensetzung stattfindet. Diese Änderung ist eine sehr langsame bei der gewöhnlichen Temperatur, und wird bei Zunahme der Temperatur beschleunigt.

Wenn ein Gehalt von genau $4\,H_2O$ beim Liegen an der Luft, oder wenn sonst eine einfache Zahl von Wassermolekülen, wie bei einem chemischen Hydrat, beobachtet ist, so ist diese Zahl nur eine zufällige.

---

[1]) s. S. 167 u. 168.

Tabelle I.

Wasserverlust des Gels IV (frisch) Nr. 3 unter 10,6 mm Dampfspannung.

Bei diesem Versuch war 1 mg = ungefähr 0,01 Mol. H_2O auf 1 Mol. Fe_2O_3.

Halbmonatl. Verlust in mg	mg täglich	Monatlicher Verlust in mg		mg täglich
14. und 15. Woche $\left.\right\} 2{,}0^8 = 14\times$	$0{,}1^5$	16.—19. Woche	$\mathbf{1{,}1} = 28\times$	0,04
		20.—23. „	$\mathbf{2{,}3} = 28\times$	0,08
		24.—27. „	$\mathbf{1{,}4} = 28\times$	0,05
		28.—32. „	$\mathbf{2{,}2} = 35\times$	0,06

Diese letzten monatlichen Verluste sind in Wirklichkeit geringer, denn sie müssen zum Teil einem Verluste bei der Wägung zugeschrieben werden, weil die Dampfspannung der Luft dabei etwas geringer war als 10,6 mm.

I. Die Absorption von HCl und KCl aus wässeriger Lösung durch kolloides Zinnoxyd.[1] (Die Absorption. V)

In meiner 1., 2. und 3. Abhandlung[2]) habe ich die Bildung, die Struktur, das Absorptionsvermögen für flüssige oder gasförmige Stoffe und andere Eigenschaften der Gele behandelt.

In einer folgenden beabsichtige ich die Absorption von gelösten Stoffen durch die Gele näher zu betrachten. Vorher möchte ich meine hierauf bezugnehmenden Beobachtungen[3]) durch einige neue vermehren, nämlich die unter obiger Überschrift angegebenen.

Das Kolloid war das stark modifizierte Hydrogel von SnO_2, die sogenannte Metazinnsäure.

Sie enthielt auf 1 Mol. SnO_2 an der Luft

trocken geworden bei 15° . . . . 2,09 Mol. H_2O.
In gesättigtem Wasserdampf bei 15° . . . 2,2° „ H_2O.
Im trockenen Raum bei 15° . . . . . 0,8 „ H_2O.

Das letzte Wasser wird nur bei höheren Temperaturen ausgetrieben, denn es enthält bei:

100°,	150°,	160°,	250°,	360°	
0,68,	0,60,	0,56,	0,50,	0,33	Mol. H_2O,
bei sehr starker Glühhitze				0,00	„ H_2O.

Das Kolloid wurde mit den Lösungen von HCl und KCl 3—5 Stunden geschüttelt, nachdem sich ergeben hatte, daß das Gleich-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 111 (1900).

[2]) s. oben S. 196, 305 u. 326.

[3]) Die mehr oder weniger ausführlichen Bestimmungen der Absorption von verdünnten Säuren (HCl, H_2SO_4, HNO_3), Salzen (KCl, KNO_3, K_2SO_4), Basen (KOH) durch die Hydrogele von SiO_2, SnO_2, MnO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, BeO (siehe Abschn. B. dieses Buches S. 81 u. ff. sowie Journ. f. prakt. Chem. **23**, 324 [1880].

Tabelle I.

Chlorwasserstoffsäure.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Folgenummer	Anfangszustand			Endzustand						
	Metazinnsäure	Wasser	Milligr.-Mol. HCl in 1 Gr.-Mol. Wasser der Lösung	C'	C_1''	C_2''	C_3''	$K_1 = \frac{C_1''}{C'}$	$K_2 = \frac{C_2''}{C'}$	$K_3 = \frac{C_3''}{C'}$
	Milligr.-Mol.	Milligr.-Mol.		Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol. Wasser der Lösung	Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol. Kolloid von SnO_2	Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol. Wasser des Kolloids				
						1,4 H_2O*	2,2 H_2O**			
I.	21,31	443,9	0,57	0,07	10,5	7,5	4,8	150	107	69
II.	5,33	554,9	0,57	0,28	30,8	22,0	14,0	110	78^5	50^0
IIIa.	23,46	431,8	4,50	0,92	66,8	45,3	29,5	72^6	49^2	32^0
III.	23,42	431,8	4,50	1,01	64,0	45,7	29,1	63^4	45^3	28^8
IV.	21,32	437,7	7,53	2,45	104,9	74,9	47,7	42^9	30^6	19^5
V.	21,32	437,7	7,53	2,46	104,8	74,8	47,6	42^6	30^4	19^3
VIa.	27,00	434,6	7,53	5,05	151,0	104,0	66,6	30^0	20^6	13^2
VI.	27,33	434,6	14,29	5,15	146,0	104,3	66,4	28^4	20^2	12^9
VII.	30,71	428,0	14,30	7,17	165,4	118,0	75,0	23^1	16^4	10^5
VIII.	21,32	428,0	18,98	10,10	181,1	129,3	82,3	18^0	12^8	8^1
IX.	21,32	410,6	40,73	29,27	233,5	166,8	106,0	8^0	5^7	3^6
X.	21,86	379,6	84,38	64,4	372,0	265,6	169,5	5^8	4^1	2^6

* Bedeutet: wenn 1,4 H_2O im Kolloid als Lösungswasser angenommen ist.
** Bedeutet: wenn 2,2 H_2O im Kolloid als Lösungswasser angenommen ist.

Tabelle II.

Chlorkalium.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Folgenummer	Anfangszustand			Endzustand						
	Metazinnsäure	Wasser	Milligr.-Mol. HCl in 1 Gr.-Mol. Wasser der Lösung	C'	C_1''	C_2''	C_3''	$K_1 = \frac{C_1''}{C'}$	$K_2 = \frac{C_2'}{C'}$	$K_3 = \frac{C_3''}{C'}$
	Milligr.-Mol.	Milligr.-Mol.		Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol. Wasser der Lösung	Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol. Kolloid von SnO_2	Milligr.-Mol. in 1 Gr.-Mol. Wasser des Kolloids				
						1,4 H_2O*	2,2 H_2O*			
I.	21,00	444,0	1,12	0,98	3,2	2,3	1,4	$3,2^{7}$	$2,3^{3}$	$1,4^{7}$
II.	21,00	444,0	2,25	2,06	4,2	3,0	1,9	$2,0^{4}$	$1,4^{5}$	$0,9^{3}$
III.	21,31	397,1	2,45	2,21	4,5	3,2	2,0	$2,0^{5}$	$1,4^{6}$	$0,9^{2}$
IV.	21,53	397,7	5,98	5,45	10,0	7,1	4,5	$1,8^{3}$	$1,3^{0}$	$0,8^{3}$
V.	21,31	341,0	7,47	6,85	13,1	9,3	5,9	$1,9^{1}$	$1,3^{6}$	$0,8^{7}$
VI.	23,41	456,0	14,71	13,53	24,5	17,5	11,1	$1,8^{1}$	$1,2^{9}$	$0,8^{2}$
VII.	21,00	500,0	20,00	18,64	34,7	24,8	15,8	$1,8^{6}$	$1,3^{3}$	$0,8^{4}$
VIII.	21,00	500,0	20,00	18,74	32,4	23,1	14,7	$1,7^{3}$	$1,2^{4}$	$0,7^{8}$
IX.	22,68	373,8	36,54	33,25	57,7	41,2	26,2	$1,7^{3}$	$1,2^{4}$	$0,7^{9}$
X.	21,32	224,1	59,90	51,77	90,4	64,6	41,1	$1,7^{4}$	$1,2^{4}$	$0,7^{9}$
XI.	21,32	333,3	80,51	73,28	121,6	86,8	55,2	$1,6^{6}$	$1,1^{8}$	$0,7^{5}$
XII.	19,77	300,0	86,64	78,62	130,5	93,2	59,3	$1,6^{6}$	$1,1^{8}$	$0,7^{5}$
XIII.	19,77	300,0	93,40	79,8						

* Bedeutung von 1,4 H_2O und 2,2 H_2O wie auf Tabelle I.

gewicht innerhalb 3 Stunden erhalten wurde. Die Lösungen wurden von Dr. Klobbie mit großer Sorgfalt analysiert. Eine große Genauigkeit war dabei erforderlich. Darum wurden die analysierten Mengen Lösung vor und nach dem Versuch gewogen. Durch Kontrollversuche wurde bestimmt, welche Genauigkeit bei der Titration erreicht wurde.

Nach dem Versuch wurde immer ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit abgewogen und analysiert. Bei der Titration der Salzsäure und des KCl wurde nicht gemessen, sondern alles gewogen.

Für die Versuche mit Salzsäure wurden Mengen von 4—6 g (einmal 1 g) Metazinnsäure genommen und von 8—10 g Salzsäure (von 7 Konzentrationen: 0,57[5]—84,36 Milligrammmolekül auf 1 Grammmolekül H_2O). Drei Versuche wurden wiederholt; zwei davon, IIa und VIa, mit einer Metazinnsäure einer anderen Bereitung, die an der Luft etwas mehr Wasser absorbiert hielt, nämlich: 2,27 H_2O, und also ein etwas stärkeres Absorptionsvermögen besaß als die oben erwähnte (zur Unterscheidung nenne ich diese β, und die oben erwähnte α).

Für die dreizehn Versuche mit KCl wurden je $\pm$ 4 g Metazinnsäure und die KCl-Lösung in 13 Konzentrationen genommen.

Die Versuche mit Salzsäure wurden nicht fortgesetzt mit einer stärkeren Säure als von 84 Mg.-Mol. HCl auf 1 Gr.-Mol. H_2O (= 14,5% Salzsäure, spez. Gew. 1,07[6]), weil sonst eine zu große Menge des Kolloids zum Sol wurde. In Versuch VI löste sich schon $^1/_{40}$ g SnO_2 in der Flüssigkeit; bei Versuch IX und X etwa $^1/_4$ g. Die Mengen, die in kolloide Lösung gingen, wurden bestimmt und in Rechnung gebracht, sowohl was die Lösung, als auch was das Kolloid anbetrifft. Die Versuche mit KCl fanden ihr Ende bei der gesättigten Lösung (Versuch XIII, Tabelle II).

In den Tabellen ist alles angegeben in Milligrammmolekülen der absorbierten Substanz auf Grammmolekülen der absorbierenden Substanz[1]).

Die Spalten 2, 3, 4 geben den Anfangszustand bei den Versuchen an, die Spalten 5—8 den End- oder Gleichgewichtszustand. Die Spalten 4 und 5 enthalten die Konzentration der Lösung vor und nach dem Versuch; die Spalten 6—8 die Konzentration von HCl und KCl im Kolloid nach verschiedenen Arten berechnet, wie die Überschriften zeigen.

Es ist nämlich ungewiß: 1. wieviel Wasser man in der Metazinn-

[1]) Für die Rechnung auf Milligrammoleküle an absorbierender Substanz müssen also die Zahlen der absorbierten durch tausend geteilt werden.

säure annehmen muß, nachdem sie mit der Lösung ins Gleichgewicht gekommen ist, 2. wieviel Wasser im Kolloid als Lösungswasser für HCl oder KCl zu betrachten ist.

In der folgenden Betrachtung benutze ich zur Abkürzung die schon früher benutzten Notationen[1]).

$L_1^{koll.}$ — das Gel,

$L_2^{fl.}$ — die Flüssigkeit, womit das Gel in Gleichgewicht ist,

C — der Stoff, der in der Flüssigkeit gelöst ist.

Was den ersten Punkt betrifft, so darf man bei verdünnten Lösungen annehmen, daß $L_1^{koll.}$ so viel Wasser aus der Lösung absorbiert, bis es den Wassergehalt erhält, womit es bei 15° mit gesättigtem Dampf in Gleichgewicht ist — in unserem Fall also $2{,}2 - 2{,}09 = 0{,}11$ H_2O. Bei konzentrierteren Lösungen ist jedoch die Dampfspannung merkbar vermindert, und es fragt sich, ob nicht die Absorptionssphäre von $L_1^{koll.}$ eine andere wird[2]). So wird z. B. eine gewisse Menge Wasser von $L_1^{koll.}$ zu L_2^{fl} übergehen können. In diesem Fall wird $L_2^{fl.}$ verdünnt. Soviel von C dieses Wasser braucht, um die Konzentration von $L_2^{fl.}$ zu erhalten, soviel muß von dem sonst berechneten Betrag der Absorption abgezogen werden. Diese Korrektion ist jedoch nicht zu schätzen. Nur läßt sich berechnen, ob die Absorption dadurch von positiv zu negativ werden kann.

Die zweite Frage ist ebensowenig befriedigend zu lösen. Man kann annehmen, daß C aus $L_2^{fl.}$ nach dem Wasser in $L_1^{koll.}$ diffundiert, solange: 1. bis dieses Wasser dieselbe Konzentration an C hat als $L_2^{fl.}$ (oder, wenn dessen Lösungsvermögen im Kolloid geändert ist, soviel als diesem geänderten Lösungsvermögen entspricht), und 2. bis der spezifischen Absorption von C durch das Kolloid Genüge geleistet ist.

Von einer spezifischen Absorption von C kann also nur dann die Rede sein, wenn für das Wasser in $L_1^{koll.}$ ein höherer Gehalt an C berechnet werden kann, als in $L_2^{fl.}$ im Gleichgewichtszustand gefunden ist[3]).

Doch bleibt dabei die Frage unerledigt, wieviel Wasser in $L_1^{koll.}$ als Lösungswasser für C zu betrachten ist — entweder alles Wasser, oder nur ein Teil. Denn es ist möglich, daß das am stärksten absorbierte Wasser, z. B. die in den Gelgewebewänden absorbierten Mole-

---

[1]) s. S. 310.

[2]) So wie ein Kolloid in einem Medium von geringerer Dampfspannung auch weniger Wasser absorbiert hält.

[3]) Sonst ist nur die Lösung ungeändert absorbiert.

küle, in einem gewissen Stadium der Entwässerung nicht mehr als Lösungswasser gelten dürfen.

In dieser Unsicherheit habe ich die Absorption von C auf dreierlei Weise berechnet:

1. Die Menge von C, die in 1 Mol. $L_1^{koll.}$ (SnO_2, 2,2 H_2O) absorbiert ist, in der Voraussetzung, daß alles Wasser (2,2 H_2O) in der Absorptionssphäre des Kolloids geblieben ist (C_1'' in Spalte 6).

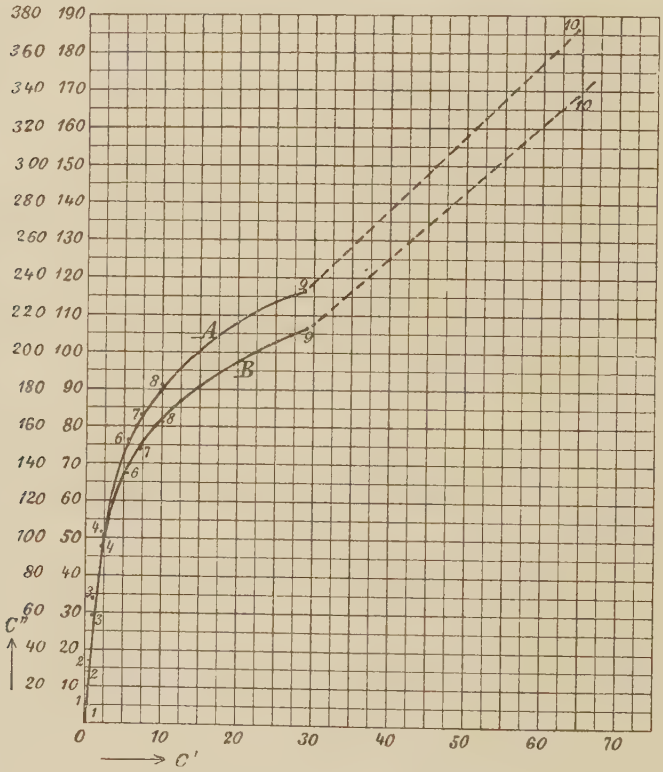


Fig. 1. Metazinnsäure und HCl-Lösung.

2. Die Konzentration von 1 Mol. Kolloidwasser an C, in der Voraussetzung, daß die absorbierte Menge, nach 1. berechnet, sich über 1,4 Mol. H_2O des Kolloids verteilt hat[1]) (C_2'' in Spalte 7).

3. Die Konzentration von 1 Mol. Kolloidwasser an C, in der Vor-

[1]) Die Menge von 1,4 H_2O ist gewählt, weil soviel Wasser bei 15° im wasserleeren Raum verdampft. Es bleibt dann noch 0,8 H_2O übrig.

aussetzung, daß die absorbierte Menge, nach 1. berechnet, sich über den ganzen Wassergehalt (also über 2,2 Mol. H_2O) des Kolloids verteilt hat (C_3'' in Spalte 8).

Die Vergleichung der Zahlen C_2'' und C_3'' mit C' (die Konzentration von $L_1^{fl.}$) lehrt, inwiefern das Kolloid ein spezifisches Absorptionsvermögen für C besitzt. Dies ist sicher der Fall, wenn $K_3 = \frac{C_3''}{C'}$ (Spalte 11) größer ist als die Einheit. Denn in diesem Fall ist nicht allein aus der Flüssigkeit so viel von C absorbiert, bis das Wasser sowohl in $L_1^{koll.}$ — selbst wenn dessen ganzer Wassergehalt als Lösungswasser betrachtet wird — wie in $L_2^{fl.}$ dieselbe Konzentration erhalten hat, sondern noch mehr[1]).

Ist $K_3 = 1$, so ist die spezifische Absorption $= 0$, falls alles Wasser im Kolloid als Lösungswasser für C zu betrachten ist. Ist $K_3 < 1$, so ist unter derselben Voraussetzung die Absorption eine negative; denn das Wasser in $L_1^{koll.}$ hat dann eine geringere Konzentration an C erhalten, als das Wasser in $L_1^{fl.}$[2]).

Bei allen diesen Betrachtungen muß man im Auge behalten, daß die absorbierte Menge von C in den absorbierten Wasserschichten von $L_1^{koll.}$ ungleich verteilt sein muß.

Die Wasserschichten selbst, welche die Kolloidteilchen umgeben (wie man sich auch den Bau derselben vorstellt), stehen unter zunehmenden Druck; jede Schicht wird um so stärker absorbiert, je nachdem sie dem Kolloidteilchen (ihrer Wand) näher liegt. Ein Gleiches muß für den Stoff C gelten. Wenn $L_1^{koll.}$ ein spezifisches Absorptionsvermögen für C hat, muß jede Wasserschicht reicher daran sein, um so näher sie dem Kolloidteilchen liegt. Der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit von C kann dabei mit oder entgegen wirken. Die Zahlen in den Spalten 6, 7, 8 sind also nur Mittelwerte von C''. Ebenso sind die Absorptionsfaktoren K_1, K_2, K_3 nur Mittelwerte des Verhältnisses zwischen der Konzentration von $L_1^{koll.}$ und $L_2^{fl.}$ (K_1), oder zwischen der Konzentration von 1 Mol. H_2O in $L_1^{koll.}$ und in

[1]) Falls also das Kolloid bei der Temperatur des Versuches über Schwefelsäure entwässert ist (der Wassergehalt der Metazinnsäure fällt dann herab auf $0{,}8\,H_2O$) und danach mit der Lösung von C in Gleichgewicht gebracht wird, so wird diese Lösung mit ihrem Salzgehalt absorbiert und überdies noch Salz dazu.

[2]) Falls das Kolloid entwässert ist, wird aus der absorbierten Salzflüssigkeit ein Teil des Salzes in $L_2^{fl.}$ zurückdiffundieren, so daß dessen Konzentration etwas zunimmt.

$L_2^{fl.}$ (K_2 und K_3). Denn in jeder Wasserschicht von $L^{koll.}$ muß das Verhältnis ein anderes sein.

Aus den Ergebnissen der Versuche, in den zwei Tabellen zusammengestellt, läßt sich das folgende ableiten:

I. Im allgemeinen.

1. Die Werte von C′ und C″ lassen sich zu einer Kurve zusammenstellen: Fig. 1 für HCl (S. 398) und Fig. 2 für KCl (S. 402). Die Kurve A ist konstruiert mit C′ als Abszissen und C_1'' als Ordinaten. Für die Ordinaten gelten die Verteilungen oder Skalateile 0—380 (Fig. 1) und 0—130 (Fig. 2).

Die Kurve B ist konstruiert mit C′ als Abszissen und C_3'' als Ordinaten. Die Skala der Ordinaten ist doppelt so groß genommen als für die Kurve A (die Verteilungen 0—190 Fig. 1 und 0—65 Fig. 2).

Die Ordinaten sind viermal kleiner genommen als die Abszissen, weil die Figuren sonst zu hoch würden.

2. Wie ich früher gefunden, ist auch in diesen beiden Fällen (bei konstanter Temperatur) die Absorption abhängig von der Endkonzentration der Lösung, die sich beim Gleichgewicht einstellen kann. In der Gleichung $\frac{C''}{C'} = k$ ist k eine Funktion der Endkonzentration.

3. Aufs neue hat sich bestätigt, daß die Absorptionszahlen nur für die besondere Beschaffenheit, worin sich $L_1^{koll.}$ befindet, gelten. Die Metazinnsäure β (S. 398), deren Wassergehalt bei gleicher Temperatur und gleichem Dampfdruck etwas höher war, als der der erst erwähnten (α), ergab auch eine etwas stärkere Absorption:

	Versuch	C′	C_1''	Versuch	C′	C_1''
Metazinnsäure α	III	1,01	64	VI	5,15	146
„ β	IIIa	0,92	66^8	VIa	5,05	151

II. Absorption der Salzsäure. (Fig. 1.)

Die Salzsäure wird stark absorbiert; der Absorptionsfaktor ist hoch, er nimmt stark ab mit der Zunahme der Endkonzentration von $L_2^{fl.}$:

K_1 von 150 bis 5^8
K_2 „ 107 „ 4^1
K_3 „ 69 „ 2^6

indem C_1 zunimmt von 0,07 bis 64,4 mg Mol. auf 1 Gr.-Mol. H_2O.

Die Form der Kurve (Fig. 1) stimmt mit derjenigen überein, welche ich früher für die Absorption von Schwefelsäure durch dieselbe Metazinnsäure[1]), und von Kaliumsulfat durch rotes kolloides MnO_2 (nach E. Frémy bereitet)[2]), bestimmt habe.

Nur konnte die Kurve nicht soweit fortgesetzt werden, denn das Kolloid fing an, zu einem Sol zu werden, als die Salzsäure eine höhere Konzentration erreichte (S. 398). Das kommt bei den Punkten 9 und 10 auf der Kurve zum Vorschein. Indem die Kurve in der Nähe von 9 einen Verlauf nimmt, der (wie bei der Absorption von Schwefelsäure) sich einer horizontalen Richtung nähert, ändert sich der weitere Lauf zwischen 9 und 10 und es wird dann die Absorption verhältnismäßig wieder stärker. Jedoch hat dann auch das Kolloid schon eine Modifikation erfahren; es fängt an zum Sol zu werden, wodurch das Absorptionsvermögen vermehrt ist.

Wie man auch die Berechnung der absorbierten Salzsäure macht, aus den Werten von K_1, K_2, K_3 (Tabelle I) folgt, daß die Metazinnsäure ein hohes spezifisches Absorptionsvermögen für HCl besitzt.

Auch wenn man annimmt, daß bei höheren Konzentrationen der Salzsäure ein Teil des Wassers im Kolloid nach $L_2^{fl.}$ übergeht, so wird die Absorption noch größer[3]).

Ich habe die Kurve auf dieselbe Weise kontrolliert, wie früher die Kurve für die Schwefelsäure.[4]) Ein Punkt auf der Kurve wurde ausgemessen und hatte die Ordinate:

$$C'' = 165 \text{ und } C' = 7{,}2$$

$$\frac{C''}{C'} = 22{,}9\,.$$

---

[1]) Fig. 3 S. 108 und Journ. f. pr. Chem. 83, 333 und 337 [1881].

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 18, 333 [1895].

[3]) Wenn man sich z. B. von jedem Mol. SnO_2 $2{,}2H_2O$ die Hälfte des loser gebundenen Wassers $= \frac{1{,}4}{2} = 0{,}7$ nach $L_1^{fl.}$ übergegangen denkt, so bekommen die Größen vom Versuch IX:

C'_1	C''_2	C_3''	C
233	166^8	106	29^{27}

die folgenden Werte:

223	212	120	29^{27}

Die Faktoren K_2 und K_3 nehmen also zu mit dem Übergang von Wasser aus $L_1^{koll.}$ nach $L_2^{fl.}$.

[4]) Journ. pr. Chem. 23, 335—336 (1881).

Nun wurde bei 8 g der Metazinnsäure soviel Salzsäure (der Konzentration von 19 mg Mol. HCl auf 1 g Mol. H_2O) und soviel Wasser gefügt, daß die Endkonzentrationen $C'' = 165$ und $C' = 7{,}2$ daraus entstehen konnten[1]).

Nach dem Versuch wurden diese Konzentrationen wirklich erhalten:

$$C'' = 165{,}4 \qquad C' = 7{,}17 \qquad \frac{C''}{C'} = 23{,}0.$$

Der auf diese Weise bestimmte Punkt ist 7 auf der Kurve (Fig. 1).

III. Absorption des Kaliumchlorids (Nitrats, Sulfats). (Fig. 2.)

Drei Versuche, die ich früher[2]) mit derselben Metazinnsäure angestellt habe (umgerechnet in Übereinstimmung mit der Tabelle II) für KCl, KNO_3 und K_2SO_4, ergaben:

Tabelle III.

		Anfangszustand	Endzustand				
		C'	C'	C_1''	C_s''		
		Milligr.-Mol. Salz in 1 Gr.-Mol. Lösung	Milligr.-Mol. Salz in 1 Gr.-Mol. Lösung	Milligr.-Mol. Salz auf 1 Gr.-Mol. Metazinnsäure $SnO_2, 2{,}3H_2O$	Milligr.-Mol. Salz auf 1 Mol. Wasser der Matazinnsäure*)	K_1	K_s
I.	KC	9	8,2	18	7[8]	2,2	0,9[8]
II.	KNO_3	9	8,2[8]	16	7	1,9	0,8[4]
III.	$\frac{K_2SO_4}{2}$**)	9	7,6	32	14	4,2	1,8[4]

*) Die Menge Wasser betrug $2{,}3H_2O$ auf 1 Mol. SnO_2.

**) K_2SO_4 ist halbiert, um die Salze auf gleichem Gehalt an Kalium zu vergleichen.

[1]) Aus den zusammengebrachten Mengen hätten auch entstehen können:

C''	C'
160	7,5
162[3]	7,4
167	7,0
174[7]	6,5

usw., welche Zahlen Punkten entsprechen, die nicht auf der Kurve liegen.

[2]) Journ. pr. Chem. 23, 331 (1881).

Man kann aus dieser Tabelle ableiten[1]), daß die Absorption des Nitrats mit derjenigen vom Chlorid[2]) übereinstimmt. Die Absorption vom Sulfat dagegen ist stärker, denn K_3 hat den Wert 1,8[4].

Der Wert von K nimmt bei Chlorkalium mit der Zunahme der Konzentration der Lösung (C′) bei weitem nicht so stark ab, wie bei

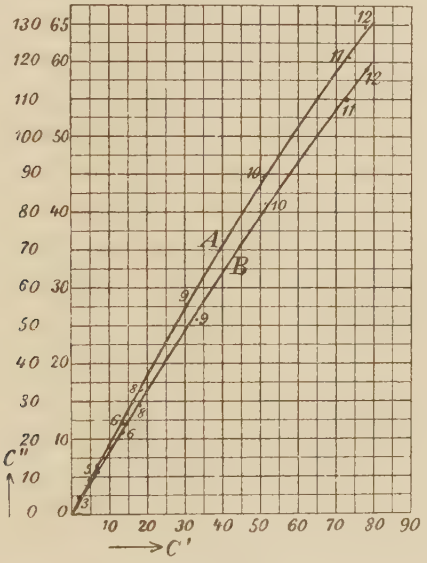


Fig. 2. Metazinnsäure u. KCl-Lösung.

der Salzsäure. Er nähert sich bald einem Grenzwert, und also nähert die Kurve sich einer Geraden.

Tabelle IV.

Zunahme von C′	Abnahme von K		
	K_1	K_2	K_3
1—2 Milligr.-Mol	3,3—2	2,3—1,5	1,5—0,9
2—79 „ „	2,0—1,6[6]	1,5—1,18	0,9—0,75

[1]) Obschon diese Versuche nicht auf dieselbe Genauigkeit Anspruch machen, wie die von Tabelle II, so sind sie doch für die Vergleichung genau genug.

[2]) Der Versuch mit KCl ergibt einen Punkt auf der Kurve zwischen 5 und 6.

Die Abnahme von K ist so gering, daß die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Versuchen (z. B. IV und V, VI und VII) kleiner ist als der Analysenfehler (siehe Spalte 9 Tabelle II).

Die Kurve findet ihre Grenze im Punkte 13, wo die Lösung L_1^{fl} eine gesättigte ist.

Bei der Salzsäure überwiegt die Konzentration des Kolloids an HCl weit die Konzentration der Lösung, wie man die erste auch berechnet. Bei den Kalisalzen dagegen zeigen die Versuche, daß die Absorption hauptsächlich darin besteht, daß im Kolloid so viel Salz absorbiert wird, daß die Konzentration des Wassers in $L_1^{kol.}$ von der Konzentration in L_1^{fl} wenig verschieden ist; K nimmt also wenig mit der Konzentration ab. Es ist nun die Frage, ob man noch eine spezifische Absorption für KCl (und KNO_3) annehmen darf — wie für K_2SO_4 —, oder dagegen eine negative.

Das erste ist der Fall (Versuch I) bei großer Verdünnung, denn K_1 ist > 1. In den übrigen Versuchen, wie auch im Versuch mit KNO_3, ist $C_2'' < C_1''$, und also K_2 kleiner als die Einheit (Tabelle II, Spalte 11 und Tabelle III). Das sollte also bedeuten: eine negative Absorption, falls man alles Wasser im Kolloid (2,2 Mol.) als Lösungswasser betrachtet. Nach der Berechnung von C_2'' (wo nur 1,4 H_2O als Lösungswasser betrachtet wird) ist K_2 schon > 1, und also die Absorption positiv[1]).

Wahrscheinlich wirken hier zwei Faktoren einander entgegen. S. Lagergren[2]) hat eine negative Absorption beobachtet von KCl in wässeriger Lösung durch Tierkohle und dieselbe aus dem sehr hohen Druck erklärt, unter welchem das Wasser durch die Molekularanziehung (die Absorptionskraft) der Kohle steht. Dieser Druck (auf Tausende von Atmosphären zu schätzen) verringert die Löslichkeit des KCl. In der Metazinnsäure muß zweifelsohne ein gleiches stattfinden, und dadurch wäre dann die negative Absorption erklärt.

Doch übt andererseits das Kolloid, wie Versuch I beweist, auch eine spezifische Absorptionskraft auf das KCl aus, und ebenso auf

[1]) Um den Wert $K = 1$ zu erhalten, müssen die folgenden Mengen Wasser in 1 Mol. Kolloid (SnO_2, $2{,}2H_2O$) nicht als Lösungswasser betrachtet werden.

Versuch	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mol. H_2O	0,16	0,14	0,3	0,6	0,4	$0{,}3^5$	$0{,}4^5$	$0{,}4^6$	$0{,}4^5$	$0{,}5^4$	$0{,}5^4$

[2]) Bihang t. Svenska Vet. Ak. Handlingar 24, II, 4 [1899].

Kaliumsulfat (Versuch III, Tabelle III). Diese zwei Faktoren wirken entgegengesetzt. Überdies bleibt es möglich, wenn nicht wahrscheinlich, daß eine gewisse Menge Wasser in der Metazinnsäure, welche am stärksten absorbiert ist, nicht als Lösungswasser gelten darf[1]). In diesem Fall ist die Absorption, wenn auch schwach, jedoch eine positive[2]).

Die Frage muß unerledigt bleiben, indem eine viel größere Zahl von Absorptionsversuchen mit allerhand absorbierenden und absorbierten Stoffen nötig ist, um hier Aufklärung zu erhalten — zuerst mit Kolloiden, die bei gewöhnlicher Temperatur entwässert sind und sich dabei nicht modifizieren, und zweitens mit Salzen, deren Löslichkeit sich sehr wenig mit dem Druck ändert.

Salzsäure und Chlorkalium sind in wässeriger Lösung stark ionisiert. Welchen Einfluß diese Ionisation auf die Absorption ausübt in Unterscheidung mit schwächer ionisierten chemischen Verbindungen, läßt sich nicht aus den Versuchen ableiten. Es wäre möglich, daß die Ionisierung im Kolloid abnimmt. In meiner nächsten Abhandlung komme ich darauf zurück.

Dagegen ergibt es sich wohl, daß eine Substanz, die unter anderen Umständen eine chemische Verbindung mit der absorbierenden Substanz bilden kann, wie SnO_2 mit HCl, H_2SO_4, HNO_3, eine viel stärkere Absorption ausübt, als wenn dies nicht der Fall ist. Auch darauf hoffe ich in der nächsten Abhandlung zurückzukommen.

---

[1]) Ich darf nicht sagen: die Menge, welche erst bei höheren Temperaturen ausgetrieben wird, und welche wohl $0{,}6H_2O$ beträgt. Man muß doch bedenken, daß das Kolloid selbst bei der Erhitzung von 100° bis zu starker Glühhitze sich ändert. Es wird fortwährend dichter, und also wird das Wasser in stets enger werdenden Räumen, und dadurch stärker und stärker absorbiert gehalten, je nachdem die Hitze steigt.

[2]) Wenn man annimmt, daß bei den Versuchen mit stärkeren Konzentrationen etwas Wasser aus dem Kolloid zu der Lösung übergetreten ist, dann nehmen C_1'' und C_3'' ab, dagegen C_2'' zu, z. B.: Im Versuch XI bekommen die Größen:

C_1''	C_2''	C_3''
122	86[3]	55[3]

falls $0{,}7H_2O$ übergeht, die Werte:

71	101	47[3]

Wenn also ein Teil des stärker gebundenen Wassers ($0{,}8H_2O$) nicht als Lösungswasser betrachtet wird, dann kann die Berechnung auch in diesem Fall eine positive Absorption ergeben. (Siehe die Bemerkung auf S. 401.)

Zusammenfassung.

Die Absorption von HCl und von KCl (KNO_3, K_2SO_4) durch die kolloide sogenannte Metazinnsäure hat die Ergebnisse meiner früheren Versuche über die Absorption von kristalloiden Säuren, Basen, Salzen aus ihren wässerigen Lösungen durch Kolloide bestätigt.

1. Es ergab sich für Salzsäure:

Die Metazinnsäure hat ein starkes spezifisches Absorptionsvermögen für HCl in wässeriger Lösung; das heißt: im Gleichgewichtszustande ist die Konzentration des Kolloids ($L_1^{koll.}$) an HCl vielmals höher als die Konzentration der Lösung ($L_2^{fl.}$), selbst wenn man alles im Kolloid absorbierte Wasser als Lösungswasser betrachtet.

Der Absorptionsfaktor $k = \frac{\text{Konz. Kolloid}}{\text{Konz. Lösung}}$ ist auch in diesem Fall keine Konstante, sondern von der Gleichgewichtskonzentration selbst abhängig (wie früher gefunden). Infolgedessen ist die Absorption von den initialen Mengen und Konzentrationen abhängig, insofern sich dadurch höhere oder niedere Endkonzentrationen einstellen können. Der Faktor k nimmt mit zunehmender Endkonzentration stark ab.

2. Es ergab sich für Kalisalze:

Für K_2SO_4 hat die Metazinnsäure ein merkbares spezifisches Absorptionsvermögen. Aus einer wässerigen Lösung von KCl und KNO_3 absorbiert sie nur so viel Salz, daß die Konzentration des Wassers im Kolloid und in der Lösung wenig differiert. Der Absorptionsfaktor nimmt deswegen nur wenig mit zunehmender Endkonzentration ab. Rechnet man alles Wasser im Kolloid als Lösungswasser, dann ist die Absorption eine negative (das heißt: die Konzentration in $L_1^{koll.}$ ist etwas geringer als in $L_2^{fl.}$), und solches ist dem Einfluß des Absorptionsdruckes auf die Löslichkeit zuzuschreiben.

Es bleibt jedoch darum noch fraglich, ob die Metazinnsäure nicht ein schwaches spezifisches Absorptionsvermögen für KCl und KNO_3 besitzt.

K. Die Absorption von Stoffen aus Lösungen.[1] (Die Absorption. VI)

I. Einleitung.

Die Absorptionserscheinungen, die ich in meinen vorigen Abhandlungen betrachtet habe, finden bei Kolloiden, im allgemeinen bei Stoffen in amorphem Zustande, statt, nicht bei Stoffen im kristalloiden Zustande.

Diese Absorption ist keine chemische Bindung. Das Wasser (der Alkohol, die Schwefelsäure, Essigsäure usw.) in den Hydrogelen (bezw. Alkoholgelen usw.) ist nicht chemisch gebunden, sondern in denselben absorbiert, wie ich dies, namentlich bei den Hydrogelen von Oxyden zu zeigen versucht habe. Ich habe diese Körper daher Absorptionsverbindungen genannt und gezeigt, daß ihre Zusammensetzung abhängig ist:

1. vom Kolloid (Hydrogel), und zwar

a) von seiner Struktur-Membran mit offenem Netzgewebe oder geschlossenem Wabengewebe, oder Globuliten;

b) von den Modifikationen im Gewebe, entweder durch die Umstände bei der Gelbildung oder durch die Zeit, oder durch die Wärme, oder durch die Einwirkung von anderen Stoffen hervorgebracht;

c) von der chemischen Zusammensetzung des Kolloids, insoweit verschiedene Oxyde, Salze usw. Gele bilden, die in ihrem Bau verschieden sind, und verschiedene Modifikationen erleiden;

2. von der Temperatur;

3. von der Konzentration der Gasphase, d. h. vom Dampfdruck des absorbierten Gases oder der absorbierten Flüssigkeit.

Weiter habe ich gezeigt, daß für diese Gele in der Formel

$$\frac{C''}{C'} = F(k)$$

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 321 (1900).

der Absorptionsfaktor k keine Konstante ist, wenn auch die Temperatur und der Zustand der Gele konstant sind, sondern von der Konzentration selbst abhängig ist, nach einer noch unbekannten Funktion. Mit der Zunahme der Konzentration nimmt k im allgemeinen stark ab. Bei der Gelbildung trennt sich die Flüssigkeit in ein Gewebe ($L_1^{koll.}$) und eine Flüssigkeit ($L_2^{fl.}$).

Das Gewebe hält Flüssigkeit absorbiert und schließt in seinem Netzwerk eine große Menge Flüssigkeit ein. Diese letztere ist mit einer gewissen Kraft gebunden, denn wenn das Gel reversibel und diese Flüssigkeit verdampft ist (wobei das Volum eingeschrumpft ist), quillt es in derselben wieder zum vorigen Volum auf. Die Kraft, womit die Flüssigkeit im Gel angezogen ist (der Druck), muß in allen Schichten eine verschiedene sein. Der Druck muß am größten sein im Gelgewebe selbst, und in jeder Flüssigkeitsschicht abnehmen, nachdem diese weiter vom Gewebe entfernt ist. In der Grenzschicht muß sie bei der herrschenden Temperatur im Gleichgewicht sein mit der Gasphase. Das stimmt auch mit den Erscheinungen beim Auspressen der Gele überein. Bei einem sehr geringen Druck läßt sich schon eine große Menge Flüssigkeit auspressen. Je nachdem die Flüssigkeit sich im Gel verringert, muß der Druck vergrößert werden, um weitere Mengen auszupressen, und zu Hunderten und Tausenden von Atmosphären wachsen. Bei den nicht oder nur schwach reversiblen Gelen, wie von SiO_2, Fe_2O_3, CuO usw., gilt für die Auspressung derselben das gleiche. Sie sind entwässert durch Verdampfung (bei einer gewissen Temperatur), so absorbieren sie noch mit großer Kraft eine bedeutende Menge Gas in den Hohlräumen des Gewebes; und ebenso bei Wiederwässerung eine gewisse Menge Flüssigkeit; doch findet dabei keine oder nur eine geringe Volumänderung statt. Meißner hat bestimmt, daß, bei Wiederwässerung von 1 g entwässerten Hydrogels von SiO_2, die dabei entwickelte Wärme 3,8 Kalorien beträgt.[1])

Ähnlich sind die Absorptionserscheinungen bei porösen Substanzen, wie Kohle, Kaolin usw., und die Verdichtungen von Gasen und Dämpfen an der Oberfläche, wie z. B. auf Glaspulver usw. Auch bei diesen muß man annehmen, daß die an der absorbierenden Oberfläche liegende Grenzschicht der absorbierten Substanz unter dem

[1]) Die Wärmeentwicklung bei Befeuchtung von getrockneten Gelen, wie SiO_2, Al_2O_3, SnO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 MnO_2 mit Wasser oder Salzlösungen wurde auch konstatiert von Gore, Phil. Magaz. 37, 306 (1894).

größten Druck steht, und die andere Grenzschicht (an der Seite der Gasphase) mit dem Druck der Gasphase Gleichgewicht hält. S. Lagergren hat neuerdings aus thermodynamischen Berechnungen abgeleitet, daß der mittlere Druck, worunter die gesamten Flüssigkeitsschichten in Kieselsäure, Tierkohle, Koalin oder auf Glaspulver absorbiert sind, einige Tausende (7—10) von Atmosphären beträgt, und daß daraus die bei der Absorption entwickelte Wärme zu erklären ist. Das gilt auch für Flüssigkeiten wie Brom, Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff usw.

Für 1 g Tierkohle und Wasser hat Chappuis experimentell eine Menge von 8 Kalorien gefunden[1]) (nach Meißner 4 Kal.).

Auch M. Berthelot hat bestimmt, daß die Absorption von SO_2, NH_3 durch Kohle eine Wärme entwickelt, die größer ist als die Verdichtungswärme derselben zu einer Flüssigkeit bei derselben Temperatur.[2])

Der Geschwindigkeitsgang bei der Verdampfung der Flüssigkeit im Hydrogel, wie auch bei der Wiederwässerung (unter einer bestimmten Dampfspannung) stimmt mit obiger Betrachtung überein. Die Geschwindigkeit nimmt ab, je nachdem die absorbierte Menge bei der Entwässerung abnimmt, und bei der Wiederwässerung zunimmt.[2])

Allen diesen Erscheinungen entspricht die Form der Isotherme (C′, C″), wie ich diese für die Hydrogele von SiO_2, CuO, Fe_2O_3 bestimmt habe. Sie macht ersichtlich, daß der Absorptionsfaktor $\frac{C''}{C'} = F(k)$, welcher ein Mittelwert ist aus den Absorptionsfaktoren in jeder Schicht, von der Endkonzentration selbst abhängt, und mit der Zunahme der Konzentration abnimmt.

Die Frage entsteht nun, ob man die obenerwähnten Erscheinungen bei Gelen und bei porösen Substanzen, wie Kohle, Kaolin, oder an der Oberfläche von Körpern, wie Glaspulver usw., alle unter dem Namen Absorption zusammenfassen darf. Es wird oft ein spezifischer Unterschied zwischen denselben angenommen. Man hat vorgeschla-

[1]) Also für 1 g auf der Kohle verdichtetes Wasser: 36 Kal. Zu dieser Wärmeentwicklung sollte ein Druck von 6150 Atm. nötig sein.

[2]) Die Wärmeentwicklung bei Befeuchtung von porösen Substanzen, wie Kohle, Bimsstein, Graphit, Amylum mit Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff wurde auch konstatiert von F. Martini, Il Nuovo Cim. 6, 58 (1897).

gen, die Verdichtung von Gasen und Flüssigkeiten in porösen Körpern und auf Oberflächen von nicht porösen Körpern Adsorptionserscheinungen zu nennen, und das Wort Absorption zu beschränken für die Erscheinungen, bei welchen man annimmt, daß die Moleküle des absorbierten Stoffes und die Moleküle des absorbierenden Stoffes einander gegenseitig ganz durchdringen. Dies ist der Fall, wenn ein Gas (oder eine Flüssigkeit, oder ein fester Körper) in einer Flüssigkeit gelöst wird, und also dieses Lösungsmittel durchdringt und damit eine homogene Lösung bildet. Im Fall, daß sowohl der absorbierende Körper wie der absorbierte fest ist, wird jetzt eine feste Lösung angenommen.

Eine homogene flüssige oder feste Lösung ist auch optisch homogen. Die gelösten Moleküle und die lösenden zeigen kein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen (optisches Vakuum).[1]) Das letztere ist eine der Kriterien für wahre Lösungen und für wahre Mischkristalle, welche beide (nach der Phasenlehre) nur eine Phase bei den Gleichgewichten in heterogenen Systemen darstellen.

Nimmt man den obenerwähnten Unterschied beim Gebrauch der Wörter Absorption und Adsorption an, so gehören die Erscheinungen bei porösen Stoffen (wie Kohle) und auf Oberflächen (wie Glaspulver) zu den Adsorptionen. Jedoch muß man bedenken, daß auch bei porösen Körpern die Erscheinungen in Räumen von äußerst geringen Dimensionen stattfinden. S. Lagergren berechnet die absorbierende Oberfläche in 1 g Tierkohle auf $4 M^2$ und die Anzahl der Kohlekörnchen auf 1,4 Billionen.

Für die Gele ist es fraglich, ob man nicht beide: Ad- und Absorption annehmen muß.

Man stelle sich einen porösen Körper vor, in welchem die Kanäle einen Diameter haben, welcher sehr groß ist im Vergleich mit der Abmessung der Moleküle, aus welchen der Körper aufgebaut ist. In diesem Fall kann man sich das Ganze in Volumelemente zerteilt denken, welche entweder ganz aus den Molen des festen Körpers, oder aus der absorbierten Flüssigkeit bestehen, oder aus beiden. Es besteht also eine gewisse Diskontinuität, und man kann nach der obigen Definition von Adsorption sprechen. Je nachdem die Abmessungen der Kanäle kleiner sind und sich der Abmessung der Moleküle nähern, verschwindet die Diskontinuität der verschiedenen Volumelemente, und bildet sich ein langsamer Übergang zu der Absorption.

[1]) W. Spring, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 18, 153 und 233 (1899).

In den Gelen bildet das Maschwerk ein Netz von Raumhöhlen oder Kanälen, welche Flüssigkeit einschließen; diese Flüssigkeit (oder Lösung) ist auf den Gewebewänden verdichtet — was also im obigen Sinne eine Adsorption darstellt. In den Gewebewänden selbst — und also in Räumen von viel geringerer Abmessung als die Hohlräume des Maschwerkes — sind auch Flüssigkeitsmoleküle oder Mole zwischen den noch teilweise flüssigen Molen des Kolloids eingeschlossen. Stellen diese vielleicht schon eine Absorption dar oder wenigstens einen Übergang dazu?

Diese Frage ist schwer zu beantworten, weil wir von den Abmessungen dieser Mole und Räume keine Kenntnis haben.

Daß sie klein sind, lehrt die Beobachtung, z. B. bei der Kieselsäure. Bei der Entwässerung schrumpft dieses Gel zusammen und die ursprünglich weiten Raumhöhlen des Maschwerkes verschwinden mehr und mehr, je nachdem das darin eingeschlossene Wasser verdampft. Wenn das Kieselsäuregel bei der Entwässerung (15°) den sogenannten Umschlagspunkt erreicht hat (den Punkt O auf der Entwässerungskurve, wo der Wassergehalt nur 2—1,6 Mol. beträgt), so schrumpft es bei der weiteren Entwässerung nicht weiter zusammen. Sein Wassergehalt geht bis auf $0{,}2H_2O$ herab, und dabei bekommt es allmählich mehr und mehr wasserleere Hohlräume, worin Luft kondensiert wird. Dennoch wird es dabei durchsichtig, optisch homogen, was beweist, wie klein diese Räume sind. Das Wasser, welches das Gel in der letzten Periode der Entwässerung zwischen O_1 und O_0 verliert, ist das am stärksten gebundene. Man würde es also betrachten können als aus den Gewebewänden selbst herstammend und absorbiert. Jedoch weil O. Bütschli die Struktur der Kieselsäure im Umschlagspunkte O als einen bei stärkerer Vergrößerung sichtbaren Wabenbau erkannt hat, und weil auch W. B. Hardy bei Kieselsäure eine offene Netzstruktur erwähnt, so darf auch dieses Wasser, wenigstens zum größten Teil, als adsorbiert betrachtet werden. Bei Gelen, welche keine Hohlräume bei der Entwässerung bekommen, nähert sich vielleicht das in den Gewebewänden anwesende Wasser dem Zustande der festen Lösung, wenn die Entwässerung so weit fortgeschritten ist, daß das Gel fest geworden ist und nur noch einzelne Moleküle Wasser enthält. Dann würde von Absorption im obigen Sinne die Rede sein.

Nun darf man die Erscheinung bei der Eindringung der Lösung usw. in die Raumhöhle oder Kanäle von Kohle usw., von Kieselsäure usw., wenn auch deren Abmessungen höchst gering sind

(siehe Lagergrens Schätzung oben S. 409), nicht ohne weiteres identifizieren mit der Erscheinung der Eindringung in die Wände des Gelgewebes selbst, wenn da eine molekulare Durchdringung stattfinden[1] sollte. Die Erscheinungen werden nicht demselben Gesetze gehorchen[2]. Wie wird man jedoch diese beiden Wirkungen unterscheiden, indem man nicht sicher davor ist, inwiefern die Flüssigkeit in den Gewebewänden der Gele nicht adsorbiert, sondern absorbiert ist!

Bei der Unmöglichkeit, diese beide Wirkungen (wenn die zweite wirklich stattfindet) bei den Erscheinungen voneinander zu trennen, wende ich im folgenden vorläufig nur ein Wort an, und zwar das von mir in früheren Abhandlungen gebrauchte Wort Absorption.

II. Teilung einer löslichen Substanz zwischen zwei flüchtigen Schichten.

Bei der Trennung einer Lösung von zwei Substanzen A und B in zwei flüssige Schichten[3] L_1 und L_2, bei einer gewissen Temperatur, mittels einer gewissen Menge eines dritten löslichen Stoffes (wovon Schreinemakers[4] und neulich de Bruyn[5] viele Beispiele genau untersucht haben), verteilt sich dieser dritte Stoff (C) zwischen den beiden Schichten. Die zwei Schichten haben eine ungleiche Zusammensetzung, was den Gehalt an A und B anbetrifft, und ebenso an C, in Übereinstimmung: 1. mit der verschiedenen Löslichkeit von C in A und in B; 2. mit dem Einfluß, den die Anwesenheit von B in L_1 und von A in L_2 auf die Löslichkeit von C in A und in B hat; 3. von der erreichbaren Konzentration (also von der Menge von C).

Der Teilungskoeffizient ist also keine Konstante.

Bei sehr verdünnten Lösungen nähert sich jedoch der Teilungskoeffizient einem Grenzwert. Dieser Grenzwert ist der sogenannte Teilungsfaktor, der irrtümlich als eine Konstante bezeichnet worden

[1] Oder wenn wenigstens die Maße des Kolloidgewebes und die Räume zwischen denselben von derselben sehr kleinen Größenordnung sind.

[2] Bei molekularer Durchdringung sollte das Henrysche Gesetz gelten. Doch ist es möglich, daß die Wirkung des absorbierten Stoffes C auf das Gelgewebe das Gesetz aufhebt.

[3] Siehe darüber ausführlicher II. Abhandlung S. 303–304. Trennung einer Lösung in zwei Schichten.

[4] F. E. meete NaCl in einer Lösung von Wasser und Bernsteinsäure mit Wasser und Phenol usw., Zeitschr. phys. Chem. 23, 417 (1897).

[5] de Bruyn, Zeitschr. phys. Chem. 32, 53 (1900). Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen in Systemen von Wasser-, Alkohol-, Alkalisalz.

ist. Je nachdem die Konzentration zunimmt, ändert sich der Teilungsfaktor und nähert sich — wenn eine Faltenpunktlösung besteht — der Einheit, da die zwei flüssigen Phasen in diesem Punkt identisch werden. Ist die gelöste Substanz teilweise als Doppel-, teilweise als Einzelmoleküle, oder als Ionen in Lösung, dann hat der Teilungsfaktor für jede Art Moleküle einen besonderen Wert.

III. Teilung eines gelösten Stoffes zwischen dem absorbierenden Körper und der Lösung.

Unter einem „gelösten Stoff" verstehe ich, daß er in wahrer homogener Lösung auftritt, d. h. daß die Moleküle der Lösung und des gelösten Stoffes sich ganz durchdrungen haben und gar keine Trennung zwischen beiden zu einem Sol (nach Grahams Bezeichnung) stattgefunden hat. Als Kriterien dafür gelten: daß ein Lichtstrahl sich durch die Lösung fortpflanzt ohne innere Reflexion und demzufolge Polarisierung (Tyndalls Versuch) und also ein optisches Vakuum (W. Spring) darstellt · daß der gelöste Stoff durch poröse Tonzellen filtriert — daß er den Siedepunkt der Lösung erhöht — und diffundieren kann.[1]) Das alles gilt von starken anorganischen Säuren, starken anorganischen Basen, Chlorüren, Nitraten, Sulfaten von Alkalien und alkalischen Erden, Zink, Cadmium, Mangan, Kobalt, Nickel u. a. Dagegen muß man von den wässerigen Lösungen der Chlorüre, von Aluminium, Chromium, Eisen, annehmen, daß sie schon in gewissem Maße hydrolysiert sind und also den Anfang einer Solbildung erlitten haben. Das ist noch mehr der Fall, wenn die Oxyde (Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3) in den wässerigen Lösungen der Chlorüre gelöst sind. Derselbe Stoff kann in dem einen Lösungsmittel homogen, in dem anderen als Sol in Lösung sein; z. B. ist Fuchsin homogen gelöst in Alkohol, Gerbsäure in Essigsäure, Kongorot in Alkalien; im Wasser dagegen sind diese Stoffe nicht homogen gelöst (H. Picton, S. E. Linder, W. Spring.[2]) Bei der Teilung eines gelösten Stoffes zwischen dem absorbierenden Körper und der Lösung lassen sich verschiedene Fälle unterscheiden.

---

[1]) Siehe Linder und Picton: Solution and Pseudosolution, Journ. Chem. Soc. 92, 148—172 (1892); Spring (1899), Rec. trav. chim. Pays—Bas 18, 233 (1899).

[2]) Auch die Lösungen von Preußischblau, Williamsonsblau, Phenyblau und die alkoholischen Lösungen von Kolophon, Kanadabalsam, Mastix sind nicht homogen, sondern kolloid (Sole).

1. Wenn das Gel sich in einer Lösung bildet (= Trennung der Lösung in $L_1^{(sol.)}$ und $L_2^{(fl.)}$), in welcher ein dritter kristalloider Stoff C gelöst ist.[1]) Im allgemeinen wird dann der Gehalt an C in beiden verschieden sein.

2. Wenn das reine Hydrogel[2]) mit einer wässerigen Lösung (bezw. das Alkogel mit einer alkoholischen Lösung usw.) von C zusammengebracht wird. Der Stoff C wird dann so lange diffundieren nach dem Gel, bis der Gehalt desselben im Gleichgewicht steht mit dem Gehalt der Lösung.

3. Wenn das reine Gel bei der Versuchstemperatur getrocknet (durch Aussetzen am Dampfvakuum) und dann mit der Lösung von C wieder behandelt wird. Je nach dem Grad seiner Reversibilität wird dann das Gel eine größere oder kleinere Menge der ganzen Lösung absorbieren[3]) und außerdem wird C aus der übrigen Lösung nach dem Gel diffundieren (oder umgekehrt), bis Gleichgewicht entstanden ist.

4. Wenn der absorbierende Körper eine trockene, poröse Substanz ist, wie Kohle, Kaolin usw. Die Wirkung ist dann dieselbe, wie sub. 3 beschrieben ist.

Bei diesen Absorptionen kann der absorbierende Körper einen größeren, gleichen oder kleineren Gehalt an C als die Flüssigkeit bekommen.[4])

[1]) Dies findet statt z. B., wenn drei Stoffe zusammen eine Lösung bilden und durch Temperaturänderung eine derselben sich als Gel abscheidet. Oder wenn die Zufügung einer kristalloiden Substanz die Gelbildung in einer Lösung von zwei Stoffen verursacht. So scheidet sich das Hydrogel von SiO_2 aus einer alkalischen Lösung durch Neutralisieren mit Salzsäure ab und das Hydrogel von Al_2O_3 aus der Lösung eines Salzes durch Neutralisieren mit Kali usw. (Siehe über die Gelbildung ausführlich II. Abhandl. S. 307 u. 308.

[2]) Das reine Gel kann erhalten werden durch Gelatinierung eines reinen (durch Dialysieren bereiteten) Sols, oder durch Auswaschen, wenn es aus einer Lösung durch eine dritte Substanz zur Abscheidung gekommen ist.

[3]) Die wieder aufquellbaren Gele, wie Gelatine und Agar, absorbieren, wenn sie getrocknet sind, wieder die (sehr große) Menge Flüssigkeit, welche sie bei ihrer Bildung enthielten; wenigstens insoweit diese Menge nicht durch C etwas abgeändert wird. Das getrocknete Kieselsäuregel ($SiO_2 . 0{,}2\,H_2O$) absorbiert = 1,6 bis = 4,3 H_2O, je nach den Modifikationen, die es erlitten hat. Das getrocknete Eisenoxydgel (Fe_2O_3 1,5 H_2O) absorbiert 2,1 H_2O usw. (alles bei 15°).

[4]) Im folgenden nenne ich zur Abkürzung den absorbierenden Körper P (im Fall eines Gels $L_1^{(sol.)}$), die Flüssigkeit L (im Fall eines Gels $L_2^{(fl.)}$), und den gelösten kristalloiden Stoff C.

Dabei erhebt sich jedoch die Frage, was unter Gehalt oder Konzentration bei einem Kolloid verstanden werden muß. Das ist früher oft unbestimmt gelassen oder nicht genau definiert worden, weil man die Flüssigkeit, in P (oder in $L_{1^{coll.}}$) anwesend, außer Betracht ließ. Bringt man diese als Lösungswasser in Rechnung und vergleicht dessen Gehalt (C″) mit dem Gehalt von L (C′) um die Größe der Absorption zu messen, dann bleibt es fraglich, ob die ganze Menge Flüssigkeit, in P absorbiert, als Lösungswasser betrachtet werden darf.

Diese Frage habe ich ausführlich behandelt für die Absorption von HCl und KCl durch Metazinnsäure in der 5. Abhandlung.[1]) Es hat sich da herausgestellt, daß diese Frage sich noch nicht beantworten läßt. Wir können nicht beurteilen, was in den allerkleinsten Räumen des Gewebes selbst stattfindet, z. B. ob da nicht ein Teil der Flüssigkeit so gut wie in den festen Zustand übergeht, wenn das Gel nach der Entwässerung und Wiederwässerung nur noch wenige Moleküle Flüssigkeit absorbiert hält. So bleibt dann über die Menge Lösungswasser im Gel oder im allgemeinen in P eine Unsicherheit übrig. Bei der folgenden Betrachtung der drei obengenannten Fälle ist darauf Rücksicht genommen.

Erster Fall: $C'' > C'$.

Dieser Fall kommt unzweifelhaft vor: 1. Wenn die Konzentration der Lösung L nach der Absorption abgenommen hat und P anfänglich keine Flüssigkeit enthält, wie getrocknete Kohle, Kaolin usw. Die absorbierte Flüssigkeit in P muß dann reicher an C sein als L. 2. Wenn P Flüssigkeit absorbiert hält (wie bei Gelen der Fall ist) und die Berechnung ergibt, daß $C'' > C'$ ist, selbst wenn der ganze Flüssigkeitsgehalt des Gels als Lösungsflüssigkeit von C in Rechnung gebracht wird.

In diesem Falle ist die Absorptionskraft, von P auf C ausgeübt, größer als die Lösungskraft von L auf C. Das spezifische Absorptionsvermögen von P für C kommt dann zu Tage.

Viele Beispiele davon sind beobachtet, wie bei Brom, Jod, organischen Säuren, Basen, Farbstoffen aus verschiedenen Lösungsmitteln durch Kohle, und wie bei Säuren, Basen, Salzen aus

[1]) s. S. 393 u. ff.

wässerigen Lösungen durch Hydrogele von Al_2O_3, SnO_2, MnO_2, bei Geweben usw.

Zweiter Fall: $C'' = C'$.

In diesem Falle ist die Absorptionskraft von P auf C nicht größer, als die Lösungskraft von L. Innerhalb gewisser Grenzen der Konzentration ist die Absorption von C in P also proportional der Konzentration von L, denn die Flüssigkeit samt ihrem Salze wird in P, wenn dieser getrocknet ist, absorbiert; oder, wenn P schon Flüssigkeit enthält, verteilt sich C zwischen beiden gleichmäßig.

In diesem Falle, der ungefähr zutrifft z. B. beim Kieselsäurehydrogel für Säuren und Alkalisalze, tritt die Unsicherheit hervor, wieviel Kolloidflüssigkeit als Lösungswasser zu betrachten ist.

Außerdem hat S. Lagergren darauf aufmerksam gemacht, daß C'' etwas größer ist als C' werden kann, ohne daß die spezifische Anziehung von P auf C davon die Ursache ist, nämlich wenn die Löslichkeit von C in der absorbierten Flüssigkeit vergrößert ist infolge des ungeheueren Absorptionsdruckes. Das ist der Fall für Salze, die sich durch den Druck kontrahieren.

Im Falle $C'' = C'$ für eine Lösungsflüssigkeit von C ist, beweist dies noch nicht, daß P keine Absorptionskraft für C hat, denn C'' kann $> C'$ sein für eine andere Lösungsflüssigkeit.

Dritter Fall: $C'' < C'$.

Dieser Fall stellt eine negative Absorption dar. Auf diesen Fall hat Lagergren zuerst aufmerksam gemacht. Er hat sie beobachtet bei der Behandlung von Kohle und von Kaolin mit wässerigen Lösungen von NaCl, Na_2SO_4, KCl, NH_4Cl. Die Konzentration der Lösung wurde etwas stärker, also muß sie in der absorbierten Wasserschicht abgenommen haben. Lagergren erklärt es aus dem ungeheueren Druck in dieser Schicht (siehe S. 409), welcher bei Salzen, die sich durch den Druck ausdehnen, die Löslichkeit verringert.[1])

---

[1]) Lagergren, S. 34—38 seiner Abhandlung:

Für NaCl in wässeriger Lösung findet bei Druckerhöhung erst eine Kontraktion statt, und bei noch höheren Drucken (schon unter 900 Atm.) eine Ausdehnung (Braun, Stackelberg).

Für NH_4Cl fängt die negative Absorption schon bei $\pm$ 500 Atm. an.

Bei Na_2SO_4 geht die Kontraktion erst bei 2—3000 Atm. in Ausdehnung über (Braun) usw.

Bei Salzen, die aus Lösungen durch Kolloide, poröse Stoffe usw. nur sehr schwach absorbiert werden, kann also der Einfluß des Absorptionsdruckes auf die Löslichkeit scheinbar eine kleine positive oder negative Absorption hervorrufen, die jedoch keine eigentliche Absorption ist, denn diese muß die Folge einer spezifischen Anziehung von P auf C sein.

Bei der Absorption von Stoffen (C) aus Lösungen durch poröse Substanzen, wie Kohle usw., darf man annehmen, daß die Konzentration der absorbierten Flüssigkeit an C in den darauffolgenden Schichtchen (worin man sich die ganze Flüssigkeitsschicht verteilt denken kann) im allgemeinen eine verschiedene ist. Im Fall, daß die Anziehung von P auf C größer als von L auf C ist, muß das äußerste Grenzschichtchen eine Konzentration haben, nur wenig von $L_2^{fl.}$ verschieden. Die darauffolgenden Schichtchen müssen eine zunehmende Konzentration besitzen, insofern nicht der Einfluß des Absorptionsdruckes auf die Löslichkeit der Substanz C darin eine Abänderung hervorbringt, so daß die Grenzschicht an der Seite von P, wo der Absorptionsdruck am größten ist, nicht die konzentrierteste ist.

Der Betrag der experimentell gefundenen Absorption von C muß ein Mittelwert aus allen Schichtchen sein.

Bei einem Kolloid ist die Sache noch komplizierter. Für die in den Gewebszellen eingeschlossene Flüssigkeit gilt wohl dasselbe, was für die Flüssigkeit in den Hohlräumen der Kohle usw. oben angeführt ist. Doch für die Flüssigkeit, die mit dem Kolloid die Wände des Gewebes bildet, ist dies fraglich, weil so geringe Dimensionen der Räume (worin die Flüssigkeit absorbiert ist) vorkommen können, daß — wie oben (S. 411) auseinandergesetzt ist — von einer Molekülduchdringung (einer festen Lösung) oder von einem Übergang dazu die Rede sein kann.

Daß bei der Absorption von Stoffen aus Lösungen Wärmeentwickelung stattfindet, ist anzunehmen. Dieselbe wurde nach meinem Wissen konstatiert von L. Vignon[1]) bei der Absorption von Säuren (HCl, H_2SO_4) und Basen (KOH, NaOH) durch Seide und Wolle, schwächer durch Baumwolle, — und von Th. Körner bei der Absorption von Gerbsäure durch die Tierhaut.[2])

---

[1]) Compt. rend. **110**, 286, 909 (1890).

[2]) Th. Körner, Zehnter Jahresbericht der Deutschen Gerberschule zu Freiberg in Sachsen. 1899. S. 37.

IV. Absorption von Stoffen, die in kolloider Lösung (Solzustand) sind.

In folgendem will ich versuchen zu zeigen, inwiefern die Gesetze, die ich oben für die Absorption von Gasen und Flüssigkeiten angegeben habe (S. 407 u. ff.) auch auf die Absorption von (kristalloiden) Stoffen aus homogenen Lösungen anwendbar sind.

Ich schließe also dabei die Stoffe aus, die schon als „Sol" in kolloider Lösung sind. Ich rechne dazu nicht allein die bekannten Hydrosole von Elementen (wie Se, Ag, Au usw.), von Oxyden (wie SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, SnO_2 usw.), von Sulfüren (wie As_2S_3, CuS, Sb_2S_3 usw.), sondern auch die oben (S. 413) erwähnten Salzlösungen, wo die Basen mehr oder weniger durch Hydrolysierung im Solzustande auftreten. Diese hydrolysierten Stoffe stehen dem flüssigen Zustande noch sehr nahe, doch befinden sie sich schon im ersten Stadium einer Trennung von der übrigen Flüssigkeit.

Solche im Solzustande vorkommenden Kolloide werden durch poröse Stoffe, wie Kohle, Pflanzengewebe usw., in gewissen Fällen ganz absorbiert. Das Hydrosol von As_2S_3 (aus As_2O_3aq und H_2S frisch bereitet) gibt z. B. an Tierkohle alles As_2S_3 ab. Das Klären von opalisierenden, trüben, durch Farbstoffe im Solzustande gefärbten Flüssigkeiten mittels einer darin hervorgebrachten Gelbildung beruht auch auf einer Absorption dieser Sole durch das gerinnende Gel. So wie zwei verschiedene Flüssigkeiten anziehende Molekularkräfte aufeinander ausüben, so findet dies auch zwischen zwei Kolloiden statt, oder zwischen einer festen porösen Substanz und einem Kolloid im Solzustande. Im allgemeinen ist diese Absorption eine starke, so daß oft alles absorbiert wird und keine Teilung stattfindet. Doch können Lösungsmittel das absorbierte Kolloid wieder dem absorbierenden Körper allmählich entziehen, wenn sie es in wahre Lösung zurückzubringen vermögen.

Zum selben Falle müssen auch wahrscheinlich diejenigen Färbereiprozesse gerechnet werden, bei denen organische Gewebe mit Farbstoffen im Solzustand (sei es auch im ersten Stadium) behandelt werden. So z. B. Seide und Wolle mit Fuchsin und mit Kongorot in wässeriger Lösung (S. 413). Bei der Gerberei absorbiert die Tierhaut die Gerbsäure, welche im Wasser sich in kolloider Lösung befindet; dadurch wird die Permeabilität der Haut aufgehoben, und damit größ-

tenteils ihr Absorptionsvermögen für Wasser[1]). Als Absorptionsverbindungen zwischen Kolloiden müssen nach meiner Ansicht die amorphen Komplexe betrachtet werden, die oft bei Niederschlägen entstehen, und denen man oft irrtümlich chemische Formeln zugeschrieben hat. Als Beispiel führe ich das amorphe Schwefelselenium, aus Selenigsäurelösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, an, worin S und Se in variablen Proportionen einen kolloiden Komplex bilden; ebenso Schwefeltellur[2]), Schwefelgold[3]), Jodschwefel, Schwefelantimon, Sb_2S_3 und Sb_2S_5[4]) usw. So bilden auch Fe_2O_3 mit FeO, PbO_2 mit PbO, MnO_2 mit MnO und mit anderen kolloiden Oxyden, Fe_2O_3 mit Cr_2O_3[5]) amorphe und kolloide Komplexe oder Absorptionsverbindungen in unbestimmten Proportionen, welche den Charakter der chemischen Verbindung noch nicht besitzen und keiner chemischen Formel entsprechen.

Alle diese Absorptionsverbindungen zwischen zwei oder mehr Kolloiden, oder zwischen amorphen porösen Körpern und Kolloiden sind noch nicht in ihrem Entstehen, in ihrer Zusammensetzung und in ihren möglichen Gleichgewichtszuständen auf solche Weise untersucht, daß sich daraus allgemeine und gesetzmäßige Folgerungen ableiten lassen. Ich beschränke mich darum hier darauf, dieselben von den Absorptionsverbindungen zwischen absorbierenden Körpern und kristalloiden Stoffen zu unterscheiden, was bisher meines Wissens vernachlässigt wurde.

V. Die Absorption von kristalloiden Stoffen aus homogenen Lösungen.

Es ist weit davon entfernt, daß diese Absorptionserscheinungen bis jetzt gründlich untersucht sind. Nur für einzelne Fälle ist die Abhängigkeit derselben von den verschiedenen, auf S. 407 genannten Faktoren untersucht, wie sich aus der folgenden Übersicht ergibt.

[1]) Th. Körner, Jahresbericht usw. S. 35. „Leder ist tierische Haut, welche durch Einlagerung eines Gerbstoffes das Vermögen der molekularen Imbibition mehr oder weniger verloren hat und nur noch kapillares Imbibitionsvermögen besitzt."

[2]) G. Hofmann und E. Krüss, Ber. deutsch. chem. Ges. 1887, 2369.

[3]) B. Brauner, Journ. Chem. Soc. 1889, 320, 382.

[4]) Klenker, Journ. prakt. Chem. 59, 150, 353 (1899), Wilm, Fresenius' Zeitschrift 1891, 428.

[5]) A. Mayer, Ber. deutsch. chem. Ges. 1889, 2627.

Die Absorption, welche stattfindet, wenn ein Hydrosol (z. B. von Fe_2O_3, Al_2O_3, SnO_2, SiO_2, Sb_2S_3 usw.) durch eine Lösung einer Säure, Base oder eines Salzes bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen zu einem Hydrogel wird, ist noch nicht untersucht. Nur die Grenzkonzentrationen, d. h. die höchste Verdünnung, welche die Gelabscheidung sogleich hervorbringt, sind für einige Stoffe (Säuren, Salze) bei dem Hydrogel von As_2S_3 bestimmt worden bei der gewöhnlichen Temperatur[1]).

Dabei haben sich einige Regelmäßigkeiten hervorgetan. Die Salze (mit starken Säuren) der trivalenten Elemente (Fe_2, Al_2, Cr_2 haben das stärkste Gerinnungsvermögen (Grenzkonz. $\frac{1}{50000}$). Darauf folgen die Salze der divalenten Elemente (Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Grenzkonz. 5—10mal größer), deren Wirkung voneinander so gut wie nicht verschieden ist[2]); schwächer wirken die Salze der monovalenten, etwas stärker die starken anorganischen Säuren. Von den Säuren haben die letztgenannten das stärkste Gerinnungsvermögen; ein schwächeres besitzen Phosphorsäure, Oxalsäure. Im allgemeinen haben Elektrolyte eine Wirkung und Nichtelektrolyte keine[3]). Dagegen haben Kohlensäure, Borsäure, die schwachen organischen Säuren, wie Weinstein-, Bernstein-, Essigsäure, gar keine Wirkung.

---

[1]) Von H. Schulze, Journ. prakt. Chemie 24, 442 (1882) und später auch von S. E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. 67, 63 (1895). Einzelne derartige Beobachtungen wurden noch gemacht über die Gerinnung des kolloiden Schwefels aus Lösungen von SO_2 und H_2S (Journ. prakt. Chem. [2] 20, 276 (1879) von Stingl und Morawsky). Ebenso von Crum über Gerinnung von Al_2O_3 aus dem Sol desselben, erhalten durch langes Kochen des basischen Azetats. (Ann. Chim. Pharm. 89, 169 [1854].)

[2]) Eine Ausnahme machen die Chlorüre von Pb und Hg, deren Gerinnungsvermögen viel stärker ist. Jedoch diese Salze sind nach Spring nicht in homogener Lösung, während die Salze der obengenannten divalenten Elemente keine Hydrolysierung verraten.

[3]) G. Bredig (Journ. angew. Chem. 1898, 954) fand, daß Azeton, Zucker, Harnstoff eine kolloide Goldlösung, durch elektrische Verstäubung bereitet, nicht koagulieren. Siehe weiter A. Lottermoser, Journ. prakt. Chem. [2] 56, 241 (1896), Über Gerinnung von kolloider Silberlösung. Über den Absatz von Suspensionen durch verschiedene Stoffe und die davon notwendige Menge wurden Untersuchungen gemacht durch Ad. Maier, „Über die Einwirkung von Salzlösungen auf die Absetzungsverhältnisse toniger Erden“ (Wollnys Forschungen auf dem Gebiet der Agrikulturphysik [1878] 2, Heft 3), und durch G. Bodländer, Über Suspensionen“ (Neues Jahrb. Mineral. 1893, II, 148—168). Bodländer fand, daß Elektrolyte das in Wasser suspendierte Kaolin zur Flockung bringen, Nichtelektrolyte dagegen nicht.

Inwiefern jedoch die Größe des Atomgewichtes, oder die Größe der Ionisation der Elektrolyte, oder umgekehrt die Größe der Hydrolysierung (z. B. bei den Salzen der trivalenten Elemente), oder die im Gel absorbierte Menge des Gerinnungsmittels, die wirksamen Faktoren sind, das ist noch ganz unbekannt. Außerdem gelten die Zahlen nur für die gewöhnlichen Temperaturen und einen kurzen Zeitraum[1]).

Was nun die Absorption des Gerinnungsmittels anbetrifft, so ist in einigen Fällen schon beobachtet, daß die kleine Menge Säure, Base, Salz usw., welche genügt, um die Gelabscheidung hervorzubringen, im Gel absorbiert wird, z. B. die Schwefelsäure, wodurch ein Sol von Al_2O_3 gelatiniert (Walter Crum)[2]). Gleiches beobachtete ich für das Kali, wodurch ein Sol von Metazinnsäure zum Gel wird.

Jedoch fehlen hier genügende Beobachtungen, um festzustellen, welche Bedeutung diese Absorption für die Gelbildung hat.

Die Absorption, welche stattfindet, wenn bei chemischer Wechselwirkung zwischen zwei chemischen Verbindungen[3]) ein Niederschlag im Gelzustande entsteht (im allgemeinen im amorphen Zustande), und wenn dabei die gelöst bleibende (kristalloide) Verbindung mehr oder weniger absorbiert wird[4]) — diese Absorption ist ebensowenig quantitativ bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen untersucht. Diese absorbierten Stoffe können dabei auf merkwürdige Weise die Eigenschaften der kolloiden Stoffe, was die Zurückkehr zum Solzustande betrifft, ändern.

So schleppt die Metazinnsäure, wenn sie aus einer Lösung, bei Anwesenheit von Eisen, durch Salpetersäure abgeschieden wird, Ferrinitrat mit; sie bekommt dadurch die Eigenschaft, durch Behandlung mit Wasser wieder zum Hydrosol zu werden[5]).

Ein zweites Beispiel davon ist Linder und Pictons Beobachtung, daß die durch H_2S präzipitierten Hydrogele von CuS, HgS, As_2S_3, CdS nicht allein eine gewisse Menge H_2S absorbiert halten können, sondern

---

[1]) Nach längerer Zeit oder durch anhaltendes Schütteln findet die Gerinnung wohl bei einer noch geringeren Konzentration statt (Schulze).

[2]) Ann. Chim. Phys. 89, 156 (1854).

[3]) Z. B. zwischen Salzen und Basen, zwischen Salzen und Salzen.

[4]) Hierzu gehört die bekannte Erscheinung, daß diese Gele sich beschwerlich auswaschen lassen.

[5]) F. H. van Leent, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 17, 86 (1898).

auch unter gewissen Umständen durch eine gewisse Menge H_2S wieder zum Hydrosol werden können[1]).

Reihen von Absorptionsversuchen mit reinen und ganz umkehrbaren Gelen, d. h. solche, die nach Eintrocknen, in der Flüssigkeit (worin sie entstanden waren) wieder zum ursprünglichen Volum aufquellen, sind nach meinem Wissen bis jetzt noch nicht gemacht. Dagegen sind für Gele, die nach dem Eintrocknen bei 15° nur beschränkte Mengen von Flüssigkeit wieder absorbieren, einige Reihen Absorptionsversuche, mit verschiedenen Lösungen, publiziert. Außer meinen früheren Bestimmungen[2]) der Absorption von Säuren (von Cl, NO_3, SO_4) und ihrer Kaliumsalze durch Hydrogele von SiO_2, SnO_2, MnO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, worunter zwei ausführliche: nämlich von Schwefelsäure durch sogenannte Metazinnsäure und von Kaliumsulfat durch das (nach E. Frémy bereitete) Hydrogel von MnO_2; außer diesen Bestimmungen habe ich neuerdings[3]) zwei Reihen von Absorptionsversuchen von Salzsäure und von Chlorkalium durch Metazinnsäure publiziert. Auch haben Kroecker[4]) und G. C. Schmidt[5]) einige Versuchsreihen veröffentlicht über die Absorption von J, Br, Essigsäure, HCl, H_2SO_4, KOH, NaOH, KJ und KEr durch Kohle aus wässeriger und einzelne aus alkoholischer oder essigsaurer Lösung. J. Walker machte Versuche

[1]) Journ. Chem. Soc. 61, 114 (1892). Linder und Picton meinen, ein bestimmtes Molekülverhältnis zwischen H_2S und dem Kolloid annehmen zu müssen, nämlich:

	im Sol	im Gel
CuS	1 : 7	1 : 7
HgS	1 : 31	1 : 62
As_2S_3	1 : 8	1 : 16
CdS	1 : 22	
ZnS	1 : 7	1 : ± 14 1 : 9*

* Bei einer anderen Bestimmung.

Von einer chemischen Verbindung kann jedoch hier keine Rede sein; wahrscheinlich nur von Grenz-Konzentrationen.

[2]) s. Abschn. B. S. 81 u. ff., sowie Journ. pr. Chem. 23, 324—349 und 379—396 (1881).

[3]) s. S. 395—408.

[4]) Inaug.-Dissert. 1892. Über die Adsorption gelöster Körper durch Kohle.

[5]) Zeitschr. phys. Chem. 15, 56 (1895).

über die Absorption von Farbstoffen durch Seide.[1]) S. Lagergren machte einige Versuche über die Absorption von Oxalsäure, Bernsteinsäure und einigen Alkalisalzen und alkalischen Erdsalzen durch Tierkohle und Kaolin (einzelne mit Glaspulver)[2]).

VI. Die bei der Absorption wirksamen Faktoren.

Die Absorption von kristalloiden Stoffen ist abhängig von:

A der Art und dem Bau des Kolloids (oder im allgemeinen des amorphen Stoffes),

B der Art des Lösungsmittels,

C der Art des gelösten Stoffes,

D dem Zustand der Moleküle des gelösten Stoffes,

E der Temperatur.

A. Abhängigkeit von der Art und dem Bau der absorbierenden Stoffe.

Alle kolloiden, und im allgemeinen alle amorphen Substanzen, haben mehr oder weniger ein Absorptionsvermögen für kristalloide Substanzen. Insofern sollte man geneigt sein anzunehmen, daß diese Absorption eine allgemeine physische Eigenschaft wäre, unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, und nur vom Bau des absorbierenden Stoffes abhängig. Dieser hat in Wirklichkeit sehr großen Einfluß, wie sich z. B. aus den verschiedenen Absorptionsvermögen bei Zuckerkohle, Holzkohle, Tierkohle ergibt, und bei auf verschiedene Weise bereiteten oder modifizierten Gelen derselben chemischen Verbindung. Indem ich später darauf zurückkomme, ob das Absorptionsvermögen von der chemischen Natur an und für sich abhängig ist, so bemerke ich hier nur, daß die chemische Natur gewiß Einfluß hat auf den Bau. So bilden Gelatine, Agar, umkehrbare Gele; Kieselsäure, Zinnoxyd usw. nicht umkehrbare Gele. Doch ist dieser Einfluß noch ganz unbekannt.

Wir müssen uns also auf die Tatsache beschränken, daß jede Änderung im Bau des Gelgewebes eine Änderung im Absorptionsvermögen hervorbringt. So fand ich, daß das rote kolloide MnO_2 (nach E. Frémy bereitet) Säuren und Salze aus wässeriger Lösung stärker

[1]) Journ. Chem. Soc. 69, 1331 (1896).

[2]) Bih. till. k. Svenska Vet. Akad. Handl. 24, II, Nr. 4 [1899].

absorbierte als das schwarze[1]) (durch Chlor aus einer Mangansalzlösung bereitet). Ebenso absorbiert das Hydrogel von SnO_2 (sogenannte Zinnsäure, frisch aus $SnCl_4$ mit Wasser bereitet und bei 15° getrocknet) stärker Säuren, Basen, Salze, als das bei 15° getrocknete Hydrogel von sogenannter Metazinnsäure.[2]) Wird das letztere getrocknet und erwärmt, dann entsteht dadurch eine neue Änderung, wodurch sein Absorptionsvermögen für Wasser, und zu gleicher Zeit für Schwefel-

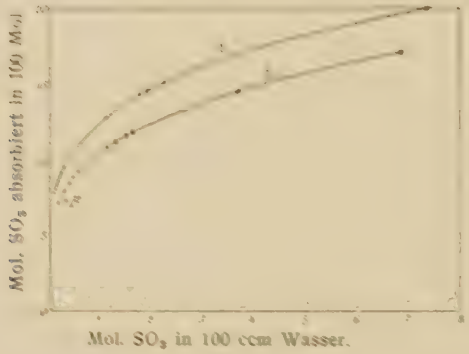


Fig. 1.

säure, in wässeriger Lösung abnimmt — wie aus Fig. 1 erhellt. A ist die Absorptionskurve für eine Metazinnsäure, aus Sn mit Salpetersäure bereitet, ausgewaschen und lufttrocken geworden (Gehalt 2,1 Mol. H_2O), welche im gesättigten Wasserdampf einen Gehalt annahm von . . . . . 2,3 H_2O

---

[1]) Z. B.: 100 mg-Mol. MnO_2 absorbieren:

		das rote		das schwarze	
Aus 40 ccm Wasser mit 10 mg-Mol.	K_2SO_4	5,4 mg-Mol.	K_2SO_4	1,65 mg-Mol.	K_2SO_4
„ 20 „ „ „ 10 „	H_2SO_4	3,9[5] „	H_2SO_4	1,1[5] „	H_2SO_4
„ 200 „ „ „ 20 „	KOH	29,6 „	KOH	1,68 „	KOH

[2]) Z. B.: 100 mg-Mol. SnO_2 absorbieren:

		Zinnsäure	Metazinnsäure
Aus 40 ccm Wasser mit 10 mg-Mol.	K_2SO_4	2 mg-Mol.	1,6 mg-Mol.
„ 50 „ „ „ 10 „	H^2SO_4	8 „	7[4] „
„ 80 „ „ „ 20 „	H_2SO_4	9[5] „	8[5] „

B ist die Absorptionskurve für dieselbe Metazinnsäure, nachdem sie bei gelinder Wärme getrocknet war, welche im gesättigten Wasserdampf einen Gehalt bekam von . . . . . 1,95 H_2O.

P ist ein Punkt, erhalten, nachdem sie bei 100° getrocknet war, und ist wieder niedriger gelegen; er zeigt also an, daß bei gleicher Endstärke der Lösung (derselben Abszisse) die absorbierte Menge kleiner geworden ist.

Man kann im allgemeinen annehmen, daß jede Modifikation in der Struktur, welche durch die Berührung mit der Lösung nicht umkehrbar ist, das Absorptionsvermögen für gelöste Stoffe abändert. Diese Modifikationen sind unendlich viele und kontinuierliche.

Wie W. B. Hardy[1]) sehr richtig bemerkt hat, hängt die Struktur eines Gels außer von der chemischen Natur desselben von den folgenden Faktoren ab:

1. Der Art der Substanz, welche die Gelbildung hervorbringt.
2. Der Konzentration derselben in der Lösung.
3. Der Konzentration der gelatinierenden Substanz.
4. Der Temperatur.

Diese Faktoren bestimmen, ob das Kolloid ein offenes Netzwerk oder einen geschlossenen Wabenbau bildet, oder nur aus absonderlichen Körnchen (Globuliten, Granularkörper) besteht; sie bestimmen

---

[1]) On the Structure of Cell-protoplasm. Journ. Physiology [1899] 24, 158. Hardy gibt viele interessante Beispiele davon bei Eiweiß, Gelatine, Agar.

So beobachtete er eine körnige Abscheidung (granular precipitate) bei starker Verdünnung, wo sich also kein Gewebe bilden konnte.

Beim Eiweiß brachte eine Lösung von $HgCl_2$ ein Gel mit offener Netzstruktur hervor, um so dichter, je nachdem die Eiweißlösung konzentrierter war.

Eine $HgCl_2$-Lösung, oder Alkohol, ergab in einer verdünnten Gelatinelösung eine offene Netzstruktur (vesicles deformed to polyhedra by mutual pression). Auch kommt ein Wabenbau hervor, wenn das Gerinnungsmittel im Überschuß ist.

$HgCl_2$ erzeugt in Eiweißlösung ein Netzwerk, dessen Maschen (1,7 Mikron) dreimal so lang sind, als durch Osmiumsäure (0,5 Mikron), und fast doppelt so lang, als durch Sulfocyankalium hervorgebracht wird.

Wenn Gelatine durch Formalin koaguliert wird, hat sie ihre Umkehrbarkeit (Wiederaufquellung) eingebüßt; desgleichen Eiweiß durch $HgCl_2$ usw.

außerdem, wie dick die Wände und wie klein die Interstitien oder Hohlräume sind.

Weiter können bei nicht umkehrbaren Gelen (wie ich bei SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, SnO_2 usw. gezeigt habe) durch Erwärmung, Druck, Zeitwirkung nicht umkehrbare Modifikationen stattfinden. Alle diese Modifikationen erzeugen eine weitere Trennung des $L_1^{koll.}$ von $L_1^{fl.}$ — eine Verdickung und Zusammenziehung der Wände, eine Verengung der Hohlräume — also eine Änderung der Kapillarkräfte, wodurch auch der Absorptionskoeffizient des Kolloids sich abändert.

Das Verhältnis, das zwischen dem Bau des Kolloids (Granularkörper, Netzwerk, Wabenbau, Verdickung der Wände, Verengung der Höhlen) und ihrem Absorptionsvermögen für kristalloide Stoffe aus Lösungen besteht, ist noch sehr wenig bekannt. Ein weites Untersuchungsfeld steht hier offen.

B. Von der Art der Lösungsflüssigkeit.

Obgleich die Kolloide und porösen amorphen Stoffe homogene Lösungen von kristalloiden Stoffen im ganzen absorbieren, so ist doch das Lösungsmittel ein wirksamer Faktor bei der Absorption. Erstens ist die Wirkung von L auf C (welche dessen Löslichkeit bestimmt) der spezifischen Absorptionskraft von P auf C entgegengesetzt.[1]) Viele Beobachtungen können daraus erklärt werden. So wird Pikrinsäure, welche löslicher in Alkohol als in Wasser ist, in größerer Menge durch Seide aus der wässerigen als aus der alkoholischen Lösung absorbiert (J. Walker und Appleyard). Jod, welches löslicher ist in Alkohol als in Essigsäure, wird durch Pflanzenkohle stärker absorbiert aus essigsaurer als aus alkoholischer Lösung (Kröcker). Zweitens kommt die Wirkung von P auf L in Betracht; dadurch kann die Löslichkeit von C in L geändert werden; für den Absorptionsdruck hat S. Lagergren dies zuerst hervorgehoben, wie oben mitgeteilt ist (S. 416). Drittens kann L den Bau von P abändern, wodurch auch dessen Absorptionsvermögen geändert wird. Das Lösungsmittel kann außerdem, wie Lagergren bemerkt, noch eine spezifische, uns unbekannte Wirkung ausüben, welche die Absorption verhindert oder befördert. Es ist darum nicht zu bewundern, daß manche Fälle noch nicht erklärt werden können, z. B. daß die Seide keine Pikrin-

[1]) Das macht sich auch bemerkbar, wenn ein Kolloid eine Substanz C absorbiert hat und nur durch wiederholtes Auswaschen mit L davon allmählich befreit werden kann.

säure aus einer Benzollösung absorbiert, wohl aber aus alkoholischer Lösung, obwohl die Pikrinsäure weniger löslich ist in Benzol als in Alkohol.

C. Von der Art der gelösten Substanz.

Die Gele, ebenso poröse amorphe Stoffe (Kohle, Kaolin usw.), können allerhand chemische Verbindungen aus homogenen Lösungen absorbieren: Elemente, anorganische und organische Säuren, Basen, Salze usw. So absorbiert z. B. das Hydrogel von Al_2O_3 und das Hydrogel von Fe_2O_3: Schwefelsäure, Alkalien, Alkalisalze, wie K_2SO_4, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$ — noch stärker das Karbonat von K und NH_4)[1]) — organische Farbstoffe usw. Wäre die Absorption unabhängig von der chemischen Natur von C, dann würde P, aus Lösungen in derselben Flüssigkeit L, verschiedene (in L gleichlösliche) Substanzen C in gleicher Molekülmenge absorbieren.[2]) Die Molekularkräfte zwischen P und verschiedenen Stoffen C würden dann einander gleich sein müssen. Dies ist im allgemeinen nicht der Fall. Die chemische Natur von C hat in vielen Fällen großen Einfluß.

Wenn P und C sich nach der gewöhnlichen chemischen Auffassung indifferent verhalten, so findet zwar oft eine Absorption statt, jedoch in vielen Fällen eine nur schwache. So beobachtete ich eine schwache Absorption von Kalisalzen (Chlorür, Nitrat) durch die lufttrockenen Hydrogele von SiO_2, SnO_2, MnO_2, BeO, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3.[3]) Das Kaliumsulfat wird oft stärker absorbiert, z. B. durch MnO_2, SnO_2 usw. Doch scheint es, daß in manchen Fällen die Absorption sich hervortut als ein Vorläufer der chemischen Verbindung. So fand ich, daß das Hydrogel von SiO_2 viel stärker die Alkalien und den Kalk absorbiert, als die starken Säuren (von SO_4, NO_3, Cl) und ihre Alkalisalze, selbst in dem Fall, wenn Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure dieser Absorption von alkalischer Base entgegen wirken (siehe unten S. 448). Das rote MnO^2 (nach Frémy),

---

[1]) R. Warington, Journ. prakt. Chem. 104, 316 (1868).

[2]) Vorausgesetzt, daß dieses keine Modifikation bei der Absorption erleidet.

[3]) Siehe für SiO_2, SnO_2, MnO_2 Journ. prakt. Chem. 23, 327, 331, 340, 343, 345 (1881). Für BeO, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 siehe die Tabelle auf S. 94 dieses Buches. Auch wenn die absorbierte Menge Salz auf dem ganzen Wassergehalt des Kolloids verteilt wird, ergibt sich (außer für BeO) ein stärkerer Salzgehalt dieses Wassers als desjenigen der Endlösung $L_1^{fl.}$, was ein spezifisches Absorptionsvermögen dieser Stoffe für das Alkalisalz beweist.

welches bekanntlich chemische Verbindungen mit starken Basen bilden kann und auch saure Eigenschaften aufweist, absorbiert nicht stark KCl und KNO_3, besser Schwefelsäure und K_2SO_4, noch besser alkalische Basen; selbst Kali kann es aus diesem Kaliumsalze entbinden (siehe unten S. 448). Metazinnsäure absorbiert KCl schwach, dagegen HCl sehr stark, wie ich oben mitgeteilt habe.[1])

Viele organischen Gewebe zeigen ein sehr verschiedenes Absorptionsvermögen für verschiedene Farbstoffe. Je nachdem diese letzten basischer oder saurer Natur sind, hat man auch den Geweben, von welchen sie absorbiert werden, eine saure oder basische Natur zugeschrieben[2]), obgleich keine chemische Verbindung gebildet wird. Es ist nicht unmöglich, daß diese organischen Gewebe Karboxylgruppen der Amidogruppen enthalten, welche die Absorption von Basen oder Säuren, in oben beschriebenem Sinne, begünstigen. Daß Seide aromatische Säuren besser als Fettsäuren absorbiert (J. Walker), hat möglicherweise eine ähnliche Ursache.

In vielen Fällen kann der absorbierte Stoff, wenn die Konzentration der Lösung ($L_2^{fl.}$) einen gewissen Gehalt erreicht hat, das Gel ($L_2^{koll.}$) wieder zum Sol machen; so Salzsäure und Kali die Metazinnsäure, Kali die Kieselsäure usw. Bei stärkerer Einwirkung der Salzsäure oder des Kalis, z. B. durch Temperaturerhöhung oder durch Übermaß, kann das Sol in eine wahre homogene Lösung übergehen, und kann daraus eine chemische Verbindung zur Abscheidung gebracht werden. Es scheint Fälle zu geben, wo diese Solbildung (nach Graham: Peptisierung), ebenso wie die Stärke der Absorption, mitunter gleichen Tritt hält mit der Fähigkeit des absorbierenden Kolloids, sich unter anderen Umständen mit dem absorbierten Stoff chemisch zu verbinden.

In Hinsicht darauf, daß die Absorption in vielen Fällen eine starke ist, wenn unter anderen Umständen oder durch allmähliche innere Umsetzungen eine chemische Verbindung entstehen kann, ist es von Interesse, daß bei doppelten Umsetzungen in Lösungen (z. B. zwischen Salzen und Salzen) der neue Körper so oft kolloid niederschlägt und sich später durch innere Modifikation in eine chemische Verbindung umsetzt, welche kristalloid und einer chemischen Formel entsprechend geworden ist. Denn es ist dabei fraglich, ob diese

[1]) s. S. 393.

[2]) L. Vignon schreibt Seide und Wolle sowohl saure als basische Eigenschaften zu, doch der Baumwolle nur saure Eigenschaften, und zwar schwächere.

zuerst entstehenden kolloiden Niederschläge (Phosphate, Borate, Karbonate usw.) wohl immer nach einfachen Atomverhältnissen zusammengesetzt und nicht oft Absorptionsverbindungen sind, oder einen Übergang von Absorptionsverbindungen zu chemischen Verbindungen darstellen. Von den Absorptionsverbindungen mit Wasser, z. B. den Hydrogelen von SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, Cr_2O_3, BeO, MgO, CuO, SnO_2, ist die Zusammensetzung unter verschiedenen Dampfdrucken (bei 15°) nach meinen früheren Untersuchungen bekannt; von einigen ist auch der Übergang zur chemischen Verbindung konstatiert (von Al_2O_3, BeO, CuO). Von den übrigen muß fast noch alles untersucht werden.[1]) Wie oft sind nicht Niederschläge analysiert, welche noch keine konstante Zusammensetzung hatten und wofür falsche Formeln aufgestellt sind.

D. Von dem Zustande der Moleküle der absorbierten Substanz in der Lösungsflüssigkeit.

Es muß einen Unterschied bei der Absorption machen, ob der gelöste Stoff als doppelte, als einzelne oder als ionisierte Moleküle vorkommt. Der Teilungskoeffizient zwischen $L_1^{koll.}$ und $L^{fl.}$ muß für jede dieser Molekülarten ein anderer sein. Jedoch von diesem Einfluß ist noch nichts Sicheres bekannt.

Man hat schon behauptet, daß die Ionen stärker als normale Moleküle absorbiert werden, ja selbst, daß der Teilungskoeffizient für Ionen eine Konstante sein sollte. Die erste Behauptung ist gar nicht bewiesen[2]); die zweite ist gewiß nicht wahr, wie aus der Absorp-

[1]) So hat Blarfz (1887), Compt. rend. **104**, 270 (1887), aus einer Lösung von Phosphorsäure und Kalk im Übermaß (oder aus Phosphorsäure, Chlorkalzium und Kali) ein kolloides Kalziumphosphat (und auf dieselbe Weise Bariumphosphat) erhalten, welches mehr als 3 Mol. CaO (resp. BaO), selbst nach dem Auswaschen noch 3,3 Mol. enthielt. Wie die Zusammensetzung von der Endkonzentration der Lösung abhängig war, ist noch nicht untersucht. Wahrscheinlich gehört auch das folgende Beispiel dazu. Wöhler (Ann. Chim. Phys. 41, 344 [1837]) hat angeblich eine chemische Verbindung $Ag_2O \cdot 2PbO$ erhalten aus Silber- und Bleilösung durch Kali- oder Natronlauge. Unter Einhaltung von Wöhlers Bedingungen erhielt Aston (Journ. Chem. Soc. [1891] **1**, 1093) nur variable Komplexe von Ag_2O und PbO, welche bis 49% Ag_2O enthielten. Die Formel erheischt 34,23%. Durch längeres Verweilen unter einer Lösung von Natronlauge ging das Komplex schließlich in $(Ag_2O)^2PbO$ über.

[2]) So sagt Lagergren nach meiner Ansicht sehr richtig: „Bei der Färbung von Seide nehmen Walker und Appleyard an, daß die Adsorption um so größer sein sollte, je vollständiger die Ionisation ist. Für Säuren des-

tionskurve von so stark ionisierten Stoffen wie HCl und KCl durch Metazinnsäure sich ergeben hat[1]). Der Einfluß des Ionisationszustandes auf die Absorption kann in dieser so verwickelten Erscheinung noch nicht isoliert werden.

Die Vermutung ist vielleicht nicht unbegründet, daß die Ionen bei ihrer Absorption aus Lösungen mehr oder weniger im absorbierten Körper zu normalen Molekülen zusammentreten, indem die Absorption eines Stoffes einen Übergang desselben zu einem mehr verdichteten, festeren Zustand darstellt.

E. Von der Temperatur.

Die Kurven C′, C″, welche ich für die Abhängigkeit der Absorption von den Endkonzentrationen gegeben habe, gelten nur für eine Temperatur (= 15°). Für jede Temperatur muß die Kurve sich ändern. Dafür fehlen bis jetzt Versuchsreihen. Im allgemeinen kann man annehmen, daß das Absorptionsvermögen von P für C mit der Temperatur abnimmt[2]), namentlich wo das Lösungsvermögen von L für C zunimmt, ebenso wie das Absorptionsvermögen von P für L selbst mit der Temperatur abnimmt.

Es können jedoch Fälle vorkommen, wobei das Verhältnis zwischen dem Lösungsvermögen von L und dem Absorptionsvermögen von P für C sich bei höheren oder niederen Temperaturen bedeutend ändert.

---

selben Typus wird diese Vermutung ziemlich bestätigt. In den meisten Fällen versagt sie aber vollständig. Benzoesäure besteht in wässeriger Lösung fast ausschließlich aus normalen Molekülen; sie wird jedoch in weit höherem Grade als die meisten anderen Stoffe absorbiert. Jod besitzt in Alkohol und Essigsäure normale Molekulargröße, wird jedoch aus beiden Lösungsmitteln in bedeutenden Mengen absorbiert.“ (S. 7 u. 8 seiner Abh.)

[1]) V. Abhandlung; s. S. 393 usf.

[2]) Lagergren bestätigte dies vor kurzem bei der Absorption von Oxalsäure und Bernsteinsäure durch Tierkohle:

	Temperatur	Oxalsäure	Bernsteinsäure
Durch eine gewisse Menge Tierkohle wurden absorbiert aus einer gewissen Menge Lösung von einer gewissen Konzentration	0°	1,00	1,00
	35°	0,53	0,78

Die bei 0° absorbierte Menge ist als Einheit genommen. (Siehe S. 14 seiner Abhandlung.)

VII. Gang der Absorption gelöster Stoffe.

Der Gang ist ein ähnlicher wie bei der Absorption der Flüssigkeit selbst.[1]) Die Absorption von C fängt nach allen meinen Beobachtungen mit großer Geschwindigkeit an und nimmt fortwährend ab, je nachdem mehr absorbiert ist und sie sich dem Gleichgewichtszustand annähert. Beim anhaltenden Schütteln wird dieser meistens innerhalb ein bis drei Stunden erreicht.

Dieser Gang ist in Übereinstimmung mit der auf Seite 416 gegebenen Vorstellung. In der Umhüllungssphäre der Kolloidteilchen (oder der sonstigen porösen, amorphen Substanz) müssen die der absorbierenden Oberfläche am nächsten liegenden Schichten, wo die Anziehung die höchste ist, zuerst gesättigt werden, und nachher allmählich die weiter gelegenen Schichten, wo die Anziehung schwächer ist, mit zunehmender Langsamkeit. Außerdem muß die Absorptionsgeschwindigkeit abnehmen, weil die Konzentration der Lösung abnimmt.

Die Kurve (t, c)[2]) bildet also eine asymptotisch verlaufende Linie. Eine solche wurde zuerst von S. Lagergren bestimmt für Tierkohle mit Oxalsäure und mit Bernsteinsäure.[3])

VIII. Der Absorptionsfaktor (K). Die Absorptionskurven (C′, C″).

Wenn die Temperatur konstant ist und der Zustand von P während der Absorption sich nicht modifiziert, so wurde die Absorption von C, aus verschiedenen Mengen L mit verschiedenen Konzentrationen (an C) abhängig befunden von der Endkonzentration, die sich im Gleichgewichtszustand einstellen kann.

Wie oben gesagt, muß C in den durch P absorbierten Schichten von L ungleich verteilt sein, aber wie, läßt sich nicht angeben. Auch

[1]) Wenn z. B. das Gel von Kieselsäure über Schwefelsäure entwässert ist und dann einem höheren Dampfdruck ausgesetzt wird, ist der Gang der Wiederwässerung, als Funktion der Zeit, derselbe wie bei der Entwässerung. Die Geschwindigkeit der Aufnahme von Wasserdampf nimmt fortwährend ab, bis das Gleichgewicht erreicht ist; gleiches gilt für die Geschwindigkeit der Entwässerung.

[2]) t = Zeit, c = Konzentration von C in $L_2^{koll.}$.

[3]) Wie die untenstehende Tabelle anzeigt, fand er den Gang übereinstimmend mit der Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x),$$

worin X den Gleichgewichtszustand vorstellt und x die in jedem Zeit-

muß der Absorptionsdruck und müssen noch andere Einflüsse auf die Verteilung von C in den nachfolgenden Schichten sich geltend machen. Ist in der Formel (S. 407):

$$\frac{C''}{C'} = K$$

K eine Konstante, dann ist die Absorption im ganzen zu C′ proportional. Wenn dagegen K mit der Konzentration, nach einer gewissen Funktion abnimmt, dann wird die Absorption keinen gleichen Schritt mit der Konzentration von $L_2^{fl.}$ halten, sondern fortwährend abnehmen.

Dies letzte ist in Übereinstimmung mit allen Absorptionsversuchen, welche eine spezifische Absorption von P auf C ergeben haben. Die Funktion, nach welcher K von der Konzentration abhängt, ist ganz unbekannt. Jedoch aus dem Obigen folgt schon, daß die Gleichgewichtskonzentration, welche sich einstellen kann, den Betrag der Absorption bestimmt.

Daraus lassen sich jetzt die Erscheinungen ableiten, welche die Versuche gelehrt haben.

1. Ist Gleichgewicht erreicht, so kann die Flüssigkeit $L_2^{fl.}$ entfernt oder beliebig vermehrt werden, ohne daß der Gleichgewichtszustand sich ändert.[1])

augenblick (t) erhaltene Absorption. Den Koeffizienten k hat er aus den Versuchen berechnet.

Oxalsäure.

	nach	5′	10′	30′	1h	X
Gefunden	x =	46	90	151	198	240
Berechnet (nach der Formel)	x =	42	76	163	215	

Bernsteinsäure.

Gefunden	x =	54	96	221	314	
Berechnet	x =	57	104	227	304	349

[1]) So wurde z. B. im folgenden Absorptionsversuch erhalten:

Tabelle I.

	mg-Mol Metazinnsäure	In Lösung		Absorbiert
		mg-Mol. SO_3	ccm Wasser	mg-Mol. SO_3
Anfangszustand	100	10	40	
Endzustand	100	2,6	40	7,4

2. Je nachdem mehr Lösung und solche von größerer Konzentration gegeben wird, kann die Endkonzentration und also auch die Absorption im Kolloid größer sein[1]); jedoch nähert sie sich einem Grenzwert, denn die Versuche mit SnO_2, MnO_2 usw. haben gelehrt, daß der Absorptionsfaktor K im allgemeinen mit der Zunahme der absorbierten Menge stark abnimmt, so daß die Endkonzentration von $L^{fl.}$ viel schneller wächst als von $L_1^{koll.}$

Also betrug der Endgehalt der Lösung: in 1 ccm Flüssigkeit 0,065 mg-Mol. SO_3. Darauf wurden 20 ccm zur Analyse aufgehoben und durch 40 ccm Flüssigkeit derselben Stärke ersetzt. Nach neuem Schütteln wurde gefunden in 1 ccm Flüssigkeit 0,064 mg-Mol. SO_3.

[1]) Das ergibt sich z. B. aus den folgenden Versuchen (die Moleküle sind Milligramm-Moleküle).

1. Wenn die Menge der Lösung konstant ist, jedoch von verschiedener Konzentration:

Tabelle II.

		Absorbiert	Endstärke der Lösung in 1000 ccm
100 Mol.	aus 20 ccm mit 10 Mol. SO_3	8,0[7] Mol. SO_3	9,6 Mol. SO_3
Metazinnsäure	„ 20 „ „ 20 „ „	10,3[6] „ „	48,0 „ „
absorbierten:	„ 20 „ „ 50 „ „	15,0[9] „ „	174,0 „ „

2. Wenn die initiale Menge Lösung verschieden ist, jedoch von derselben Konzentration:

Tabelle III.

		Absorbiert	Endstärke der Lösung in 1000 ccm
100 Mol.	aus 40 ccm mit 10 Mol. SO_3	8 Mol. SO_3	5,0 Mol. SO_3
Metazinnsäure	„ 80 „ „ 20 „ „	9,8 „ „	12,8 „ „
absorbierten:	„ 400 „ „ 100 „ „	11,5 „ „	22,2 „ „

Wenn in einer Reihe von Versuchen, mit gleichen Mengen des absorbierenden Stoffes, die initiale Menge sowohl wie die Konzentration der Lösung bei jedem Versuche verschieden sind, dann wird die Gleichgewichtskonzentration von $L_1^{fl.}$ eine höhere sein, wenn mehr absorbiert ist, und umgekehrt.

Wenn zufälligerweise in zweien dieser Versuche — wobei die initiale Menge Lösung und Konzentration verschieden sind — dieselbe Menge absorbiert ist, dann muß auch die Endkonzentration von $L_1^{fl.}$ als eine gleiche gefunden werden. Dies wurde in den folgenden Versuchen bestätigt:

(Fortsetzung der Note auf S. 434.)

Ich gebe die folgenden Beispiele von der Abnahme von K zwischen der verdünntesten (A) und der konzentriertesten (B) Gleichgewichtszusammensetzung von L_c^{x} in einigen Reihen von Absorptionsversuchen. Der zu der verdünntesten Lösung (A) gehörige Wert von K ist = 100 gestellt.

Tabelle V.

	Gleichgewichts-Konzentration von $L_c fl$ Auf 1000 g Wasser	K
Versuchsreihe von Metazinnsäure und Schwefelsäure	A 0,288 g = 3,6 Mol. SO_3	100
	B 27 g = 388 Mol. SO_3	2,5
Versuchsreihe von Metazinnsäure und Salzsäure	A 0,015 g = 0,39 Mol. HCl	100
	B 5,897 g = 162 Mol. HCl	5,3
Versuchsreihe vom roten kolloidalen MnO_2 und Kaliumsulfat	A 0,363 g = 2,09 Mol. K_2SO_4	100
	B 10,06 g = 57,9 Mol. K_2SO_4	14[3]
Versuchsreihe von Metazinnsäure und Chlorkalium	A 0,410 g = 5,5 Mol. KCl	100
	B 32,5 g = 436 Mol. KCl	50

Der Gang der Absorption, was den Absorptionsfaktor K betrifft, läßt sich erst übersehen, wenn man die einander zugehörigen Werte der Konzentration von L_c^{x} (= C'') und von L_c^{fl} (= C') graphisch darstellt durch eine Kurve (C', C''). In den drei obenerwähnten, von

Tabelle IV.

Anfangszustand der Lösung		100 Mol. Metazinnsäure absorbierten	Endkonzentration der Lösung in 100 ccm
ccm	Mol. SO_3	Mol. SO_3	Mol. SO_3
40	10	7,4	6,4
200	20	7,5	6,3
10	10	8,5[5]	14,4
80	20	8,5[2]	14,0
400	50	8,2[1]	10,5
180	29	8,2[4]	11,5

ccm	Mol. K_2SO_4	100 Mol. rotes Kolloid von MnO_2 absorbierten Mol. K_2SO_4	in 100 ccm Mol. K_2SO_4
3,8	4,7	5,1[5]	8,8[7]
150	18,42	5,1[3]	8,8[3]

mir untersuchten Fällen: — Metazinnsäure mit Schwefelsäure (Fig. 1, S. 424) und mit Salzsäure (Fig. 1 auf S. 398)[1]) — rotes, kolloides Manganperoxyd mit Kaliumsulfat (Fig. 2)[2]) — steigt diese Kurve

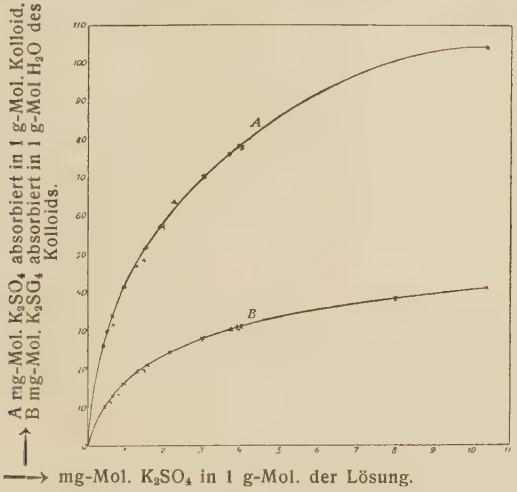


Fig. 2.

erst stark, doch nimmt die Steigung fortwährend ab und nähert sich die Kurve der horizontalen Richtung, parallel der Abszissenachse, welche die Werte von C′ angibt. Ist das spezifische Absorptionsvermögen für C null oder schwach, dann nähert sich K bald einem Grenzwert (wird annähernd konstant), und die Kurve (C′, C″) nähert sich einer Geraden. Diesen Fall beobachtete ich bei der Kieselsäure für Säuren und Salze (HCl, NHO_3, H_2SO_4, KCl, KNO_3, K_2SO_4), wie auch später G. C. Schmidt.[3]) Die Absorption besteht dann hauptsächlich darin, daß soviel von C in das Wasser des Kolloids diffundiert, bis es gleiche Konzentration mit $L_2^{fl.}$ hat. Nur wenig mehr wird absorbiert, weil das spezifische Absorptionsvermögen der Kieselsäure für C sehr schwach ist.[4]) Wird die Konzentration von $L_2^{fl.}$ stärker, dann

[1]) s. S. 403.

[2]) Zur Raumersparnis ist die Skala der Ordinate C″ zehnmal kleiner genommen als die der Abszisse C′. Das Kolloid hatte die Zusammensetzung $MnO_2 . 2{,}5\,H_2O$ in gesättigtem Wasserdampf bei 15°. Das Verhältnis zwischen den Ordinaten der Kurve B und denen der Kurve A ist also = 1 : 2,5.

[3]) Die Absorption kann selbst in geringem Maße negativ sein, wenn die Löslichkeit des absorbierten Stoffes durch den Absorptionsdruck verringert wird. Siehe S. 415 und die folgende Tabelle VI.

[4]) Zeitschr. phys. Chem. 15, 56 (1894).

wächst auch die Konzentration von L_2^{++} annähernd daran proportional. Falls das Kolloid entwässert ist, so absorbiert es fast ungeändert die Lösung selbst, bis es damit gesättigt ist, so daß die Zusammensetzung der übrigen Lösung (L_2O) nur wenig oder nicht geändert ist.[1])

Der Teilungs- oder Absorptions-Koeffizient K also ist = 1 oder fast = 1. Es hat dies nichts mit dem Henryschen Gesetz zu schaffen, und von einer festen Lösung ist keine Rede, wie früher wohl vermutet wurde.[2]) Es hat keine andere Bedeutung, als daß das Kolloid das Wasser (oder eine andere Flüssigkeit) samt dem darin

[1]) Ich habe dies bewiesen für das Hydrogel von Kieselsäure, das als $SiO_2 \cdot 4H_2O$ und als $SiO_2 \cdot 0{,}2H_2O$ zu den Absorptionsversuchen benutzt wurde (Journ. prakt. Chem. 23, 320 [1885]). 10 g $SiO_2 \cdot 4H_2O$ absorbierten aus Lösungen von HCl, NHO_3, H_2SO_4, KCl, KNO_3, K_2SO_4 die folgenden Mengen (die Äquivalente sind wieder mg-Äq.):

Tabelle VI.

Initiale Stärke der Lösung				Absorbiert			
100 ccm Wasser enthielten			20 Äqu. Salz	0,8—1,1 Äqu. Säure oder Salz			
100 „	„	„	$2{,}5 \times 20 = 50$	„ „	2,15—2,5	„	„ „
100 „	„	„	$5 \times 20 = 100$	„ „	4,00—4,6	„	„ „

Also war die Absorption annähernd der Konzentration von L_2^{+} proportional. Bei dem K_2SO_4 zeigte sich eine etwas stärkere Absorption.

Wurde dagegen bei 100° getrocknete Kieselsäure, die nur $0{,}2H_2O$ enthielt, mit Salzlösung behandelt, dann blieb die Konzentration derselben fast ungeändert.

Tabelle VII.

	Initiale Stärke der Lösung	Endstärke der Lösung	Differenz
20 g Kieselsäure mit 100 ccm Lösung von KCl	0,20 Äqu. in 1 ccm	0,198 Äqu. in 1 ccm	0,001
10 g Kieselsäure mit 100 ccm Lösung von K_2SO_4	0,498 Äqu. in 1 ccm	0,496 Äqu. in 1 ccm	0,002

Durch einen dazu geeigneten Versuch (siehe S. 328—329 der zitierten Abhandlung) wurde bewiesen, daß die getrocknete Kieselsäure wieder so viel Wasser aufnahm, als sie durch Trocknen verloren hatte ($= 4H_2O$). Weil die Konzentration ungeändert blieb, ist also auch erwiesen, daß die Salzlösung fast ungeändert absorbiert wurde.

[2]) G. C. Schmidt, Zeitschr. phys. Chem. 15, 56 (1894).

gelösten Stoff in unverändertem, oder nur wenig verändertem Verhältnis in seinen Hohlräumen (Poren, Gewebe) absorbiert, und daß die Absorptionskraft der Kieselsäure auf Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Kaliumchlorür, Kaliumnitrat nicht oder fast nicht größer ist als die Lösungskraft des Wassers.

Die Absorptionsversuche mit Tier- und Pflanzenkohle oder mit anderen amorphen, porösen Substanzen geben ähnliche Resultate. Wenn daraus C′ und C″ berechnet werden, kann damit eine Kurve konstruiert werden, die eine ähnliche Form hat und wobei also K mit der Konzentrationszunahme abnimmt. So fand G. C. Schmidt K abnehmend bei Tierkohle und Blutkohle[1]) für Essigsäure, Weinsteinsäure, Oxalsäure in wässeriger Lösung, für Jodium in Alkohol oder Benzol gelöst; und ebenso bei Cellulose und Seide für Pikrinsäure und Eosin in wässeriger Lösung. Dasselbe gilt für die Versuche von Kroecker mit Tierkohle, Pflanzenkohle, Zuckerkohle und verschiedenen Substanzen (Säuren, Alkalien, KJ, BrK, Br_2, Cl_2) in wässeriger, J_2 auch in alkoholischer und essigsaurer Lösung.[2])

---

[1]) Beide mit Salzsäure gereinigt.

[2]) Inaugural-Dissertation: Über die Adsorption gelöster Körper durch Kohle, Berlin 1892. Ich habe dafür aus allen Versuchen von Kroecker auf gleiche Mengen Kohle berechnet, Kurven (C′, C″) graphisch konstruiert, was er unterlassen hat.

Bei einigen Versuchen hat er dieselbe Menge und dieselbe Konzentration der Lösungen genommen, und die Menge Kohle variiert. Die Kurve (C′, C″) hat die gute Form (d. h. erst steigend und dann sich einer Richtung annähernd parallel an der Abszissenachse [C′]) für Pflanzenkohle mit der alkoholischen und essigsauren Lösung von J_2. Die Kurve für Zuckerkohle ist zu verwerfen, namentlich mit der alkoholischen Lösung, weil die Menge Kohle viel zu gering war. Bei den Versuchen mit Brom und Chlor waren die Störungen zu groß, doch kommt die Form der Kurve einigermaßen zum Vorschein. — Die wenigen (nur zwei) Versuche mit HCl, H_2SO_4, KOH, NaOH sind wohl zu ungenau, wie auch die mit JNa und BrK.

Bei anderen Versuchen hat er die Konzentration variiert, indem die Menge Kohle und das Volum der Lösung dieselben waren. Die Zahl der Versuche ist zu gering (nur drei), doch kommt die Form der Kurve schon ungefähr zum Vorschein für HCl, H_2SO_4, KOH, NaOH; auch einigermaßen bei JK mit Blutkohle. Die Kurve für JNa ist ganz ungereimt; doch wurden diese Versuche gestört durch eine teilweise Zersetzung dieser Salze in Säure und Basis, indem nur die Säure absorbiert wurde. Diese Zersetzung ist wahrscheinlich einer Unreinheit der Kohle zuzuschreiben, denn Lager-

In vielen Fällen darf man das Färben von organischen Geweben als einen Absorptionsprozeß betrachten, namentlich wenn aus den

---

gren beobachtete bei seinen Absorptionsversuchen mit Kohle keine derartige Zersetzung und schreibt die von Kroecker beobachtete Zersetzung einem Alkaligehalt der Kohle zu (siehe seine Beweisführung S. 16—17 seiner Abhandlung).

In einer anderen Reihe von Bestimmungen wurde das Volum der Lösung variiert, gegenüber derselben Menge Kohle und derselben Konzentration. Diese Reihe ist wohl zu ungenau, denn die Menge Kohle war zu klein, um Gleichgewicht zu erreichen.

Für Pflanzenkohle mit alkoholischer Jodlösung, wie auch mit essig-

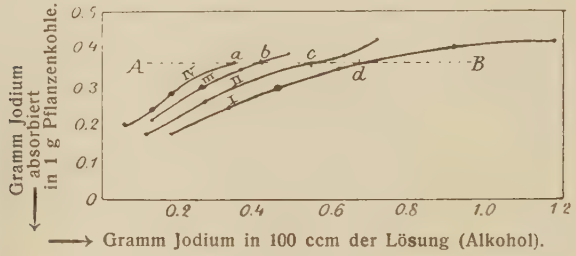


Fig. 3.

saurer Lösung, wurden 1. die Mengen Kohle und 2. die Stärke der Lösung variiert. Die aus den Versuchen mit alkoholischer Lösung konstruierten Kurven sind in Fig. 3 gezeichnet. Zwar haben sie die gute Form, doch sie decken sich nicht. Statt eine einzige Kurve zu bilden, gibt jede der vier

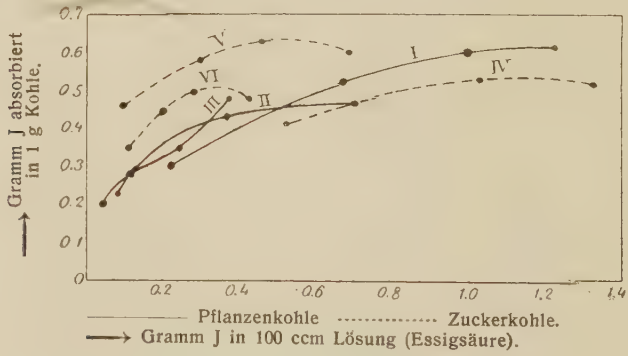


Fig. 4.

Konzentrationen eine Kurve, was darauf weist, daß das Gleichgewicht nicht erhalten war und Störungen stattgefunden haben. Man ziehe dafür eine horizontale Linie AB durch Fig. 3; diese schneidet die vier Kurven in vier

Versuchen sich ergibt, daß ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration der Farbstofflösung und der Konzentration des Gewebes an Farbstoff sich einstellt.[1]) Fuchsin bildet mit Alkohol eine homogene Lösung (S. 413); wird nun Seide, welche mit Fuchsin gefärbt ist, mit Alkohol behandelt, so gibt sie an diesen wieder einen Teil ihres Farbstoffes ab, und zwar in einem gewissen Verhältnis zur Stärke des Alkohols. Wird dieser mit Wasser verdünnt, so absorbiert die Seide den Farbstoff, je nach dem Grad der Verdünnung, zurück (Otto Witt).[2])

Daß bei solchen Vorgängen das Verhältnis zwischen den Endkonzentrationen — im Gewebe und in der Farbstofflösung — keine Konstante ist, sondern eine Funktion der Endkonzentration, haben J. Walker und Appleyard durch ihre Absorptionsversuche mit Seide und Lösungen von Pikrinsäure konstatiert.[3]) Die Endkonzentration

---

Punkten a, b, c, d, was bedeutet, daß gleiche Mengen Pflanzenkohle, die eine gleiche Menge Jod absorbiert haben, dessenungeachtet mit Lösungen verschiedener Stärke in Gleichgewicht gekommen sind. Dieses Ergebnis der Versuche ist ungereimt. Die Versuche mit essigsaurer Jodlösung in drei Konzentrationen ergeben auch drei Kurven statt eine, sowohl für Pflanzenkohle wie für Zuckerkohle (Fig. 4). Jedoch fallen die Kurven für Pflanzenkohle durcheinander hin und lassen sich also annähernd zu einer einzigen Kurve kombinieren.

Kroecker hat die Versuche auf eine andere Weise berechnet, nämlich unter der Annahme, wie die Adsorption abhängig ist von der angewendeten Kohlenmenge bei gleichbleibender Konzentration der Lösung.

[1]) Es kommen natürlich Fälle vor, wie bei der Teilung einer löslichen Substanz zwischen zwei Flüssigkeitsschichten, daß das Gewebe so gut wie allen Farbstoff aus der Lösung absorbiert.

[2]) O. Witt hält viele derartige Färbungen mit Tierfarbstoffen für Lösungsprozesse und nicht für Bildung von chemischen Verbindungen. Er betrachtet in diesen Fällen den Farbstoff als in der Faser gelöst, so daß sowohl in dem Gewebe wie in der Farbstofflösung eine Verbindung in unbestimmten Proportionen anwesend ist. Er bringt dafür noch folgende Beweise bei: die Farbe rot, blauviolett ist im Gewebe dieselbe wie in der Lösung, und nicht diejenige, welche der Farbstoff im festen Zustand besitzt. So würde z. B. Fuchsin im letzten Fall das Gewebe nicht rot, sondern metallgrün färben, und viele blaue Farbstoffe würden es nicht blau, sondern kupferrotartig färben.

Was Witt einen Lösungsprozeß (feste Lösung) nennt, muß nach meiner Ansicht als ein Absorptionsprozeß betrachtet werden, weil hier keine molekulare Durchdringung stattfindet.

[3]) Walker gibt dafür in einem bestimmten Fall eine Formel. Für eine Reihe von Versuchen, wobei 2 g Seide mit Lösungen von Pikrinsäure

der Seide nahm viel langsamer zu als die Endkonzentration der Lösung. Erwähnenswert ist, daß er bei Umkehrung des Versuches denselben Gleichgewichtszustand erhalten hat. Für eine gegebene Endkonzentration der Lösung erhielt er nämlich bei 60° dieselbe Endkonzentration der Seide, sowohl wenn die Pikrinsäure anfänglich ganz in Wasser gelöst, als wenn sie anfänglich in der Seide absorbiert war. Nur stellt sich das Gleichgewicht viel rascher ein zwischen Seide und Pikrinsäurelösung, als zwischen Seide, welche Pikrinsäure absorbiert hält, und Wasser.

Diese Versuche beweisen, daß die Färbung von Seide durch Pikrinsäure einen Absorptionsprozeß darstellt, der den oben behandelten ähnlich ist.

Weil nun bei allen diesen Absorptionsvorgängen der Absorptionsfaktor K eine unbekannte Funktion ist, nicht allein von der Temperatur, sondern auch von dem Bau der absorbierenden Substanz, von der Art der Flüssigkeit und von der Konzentration der Flüssigkeit ($L_s^{fl.}$), so können wir dieselbe nicht berechnen, selbst nicht im Fall, daß die Temperatur und der Energiezustand der absorbierenden Substanz konstant sind.

Darum ist es um so mehr erwünscht, daß das Untersuchungsmaterial so viel als möglich vermehrt wird mit neuen Reihen von Absorptionsversuchen, mit verschiedenen Gelen und verschiedenen Lösungen.

Jedenfalls ergibt sich schon jetzt, daß auch die Absorptionserscheinungen aus Lösungen außerhalb des Gebietes der gewöhnlichen chemischen Verbindung stehen, und daß die Molekularkräfte (Kapillarkräfte) dabei eine große Rolle spielen.

---

bei 60° in Gleichgewicht gebracht wurden, war die folgende Formel anwendbar:

$$C_s = 35{,}51\, C_w^{2{,}7}$$

C_s = Endkonzentration der Seide
C_w = „ der wässerigen Lösung.

Aus den Versuchen folgt:

Indem die Lösung zunahm von: 0,084 mg bis 7 mg im ccm,
nahm der Gehalt der Seide nur zu von: 13 „ „ 75 „ „ g

(Journ. Chem. Soc. 69, 1331—1348 [1896]).

IX. Absorption aus einer Lösung von zwei Stoffen. Chemische Reaktionen dabei.

Ein absorbierender Körper (P) kann aus homogenen Lösungen zwei (oder mehr) Stoffe zu gleicher Zeit absorbieren. So absorbierte z. B. 1 Mol. des oft erwähnten Hydrogels von MnO_2, aus einer wässerigen Lösung, neben 0,21 Mol. CaO noch 1,1 Mol. NH_3. Innerhalb gewisser Grenzen wird im allgemeinen aus verdünnten Lösungen so viel absorbiert, als dem Absorptionsvermögen von P, unter den Umständen des Versuches, für jede der gelösten Substanzen (C_1, C_2 usw.) entspricht. Doch müssen bei konzentrierten Lösungen wohl die absorbierten Mengen von C_1 und C_2 aufeinander von Einfluß sein. Wenn P mit einer Lösung von C_1 ins Gleichgewicht gekommen ist, und ein zweiter Stoff C_2 wird in die Lösung gebracht, dann kann teilweise Verdrängung (Substitution) von C_1 durch C_2 stattfinden, wobei die größere Absorptionskraft entweder für C_1 oder für C_2 in das Spiel kommt. Diese Wirkung muß oft eine komplizierte sein, denn C_1 und C_2 können ihre Löslichkeit in L ändern.[1]) Systematisch sind diese Fälle noch nicht untersucht, weder für Gele noch für poröse amorphe Substanzen, nur allgemeine Betrachtungen sind gemacht worden.

Dazu gehört z. B. die Beobachtung, daß man aus kolloiden Niederschlägen, welche eine Säure oder eine Base oder ein Salz absorbiert halten, diese viel schneller entfernen kann mit einer Lösung z. B. eines Salzes, als mit reinem Wasser. Wenn Wasser den letzten Rest im Kolloid fast nicht mehr weiter auswäscht, so kann der Rest noch mit dieser Lösung ausgezogen werden. So fand ich[2]) solches für

Aluminiumchlorür aus SiO_2-Hydrogel Schwefelsäure aus rotem MnO_2-Hydrogel Chlorcalcium aus Cr_2O_3-Hydrogel	mittels einer Lösung von KCl oder K_2SO_4.

H. Linder und S. E. Picton[3]) machten eine ähnliche Beobachtung. Eine kleine Menge Baryumhydroxyd, welche im Hydrogel von As_2S_3 absorbiert war[4]), und daraus mit Wasser nicht ausgezogen werden

[1]) Z. B. verringert HCl die Löslichkeit von KCl im Wasser.

[2]) Journ. pr. Chem. **23**, 386—387 (1880).

[3]) Journ. Chem. Soc. **61**, 114—148 (1892).

[4]) Siehe über diese Absorption unten S. 454.

konnte, wurde durch eine Behandlung mit Calciumnitratlösung in Lösung gebracht. Ebenso konnte absorbiertes Kalziumhydroxyd durch eine Kobaltlösung in Lösung gebracht werden und umgekehrt.

Einige Fälle sind untersucht, wobei eine chemische Substitution auftritt; z. B. wenn $L_1^{koll.}$ schon eine Base absorbiert hat und sich in Gleichgewicht gestellt mit einer Lösung eines Salzes einer anderen Basis. Die Basen können einander dann zu einem gewissen Betrage substituieren. So fand ich[1]), daß die Kieselsäure sehr stark KOH absorbiert, wie auch $Ca(OH)^2$, doch von KCl nicht oder fast nicht mehr, als der Löslichkeit von KCl in dem Gelwasser entspricht. Wird nun Kieselsäure, welche CaO absorbiert hält, mit einer Lösung von KCl behandelt, dann substituiert K eine große Menge von Ca in $L_1^{koll.}$, und das Chlor bleibt, wo es war. Wendet man die Ionentheorie an, so kommt das absorbierende Gewebe in Berührung mit:

$$2\,K\,.\,.\,.\,.\,.\,2\,Cl$$
$$Ca\;\;.\,.\,.\,.\,.\,2(OH)^2).$$

Dann wird 2 (KOH) absorbiert, und in der Lösung bleibt Ca . . . . . 2 Cl. Ein Gleichgewicht entsteht zwischen dem $L_1^{koll.}$ mit seinem absorbierten Kali und Kalk (nebst der kleinen Menge im Gelwasser gelösten KCl), und dem $L_2^{fl.}$ mit seiner Konzentration an KCl und $CaCl_2$ — alles gemäß der einander widerstreitenden Lösungs- und Absorptionstensionen und gemäß der Konzentrationen, wovon die Lösungs- und Absorptionstensionen wieder eine Funktion sind.

Als eine Substitution dieser Art sind wahrscheinlich auch Erscheinungen zu betrachten, wie die folgende: Das Manganperoxyd, welches aus einer Manganlösung durch Oxydation mit Chamäleonlösung im kolloiden Zustande niedergeschlagen wird, hält eine gewisse Menge MnO absorbiert. Diese Menge MnO kann durch Behandlung mit Salzlösungen von Ca, Ba, Zn, Cu usw. durch die entsprechenden

---

[1]) 20 g Hydrogel von der Zusammensetzung $SiO_2 + 4H_2O$ absorbierten:

		In Lösung geblieben
aus 100 ccm mit 7,5 Mol. KOH	6,9 Mol.	0,6 Mol.
aus 100 ccm mit 15,0 „ „	13,24 „	1,76 „

Aus 100 ccm einer Lösung von gesättigtem Kalkwasser absorbierten 1,5 g $SiO_2 . 0{,}15\,H_2O$ fast allen Kalk (91%).

[2]) Denn das Wasser wird etwas vom absorbierten $Ca(OH)^2$ wieder in Lösung bringen.

Oxyde substituiert und also wieder in Lösung gebracht werden. Wird also vorher die Manganlösung mit einer genügenden Menge einer dieser Salze versetzt, so wird die Absorption von MnO verhindert[1]).

Derselben Art sind die Erscheinungen der Absorption bei Ackererden und künstlichen kolloiden Kalziumaluminiumsilikaten[2]), wenn sie mit Lösungen von Salzen (Chlorüren, Nitraten, Sulfaten, von Alkalien und alkalischen Erden) ins Gleichgewicht treten. Die Komplexe von kolloiden Eisenaluminiumsilikaten und von Humus bringen die Absorption hervor. Werden sie aus der Ackererde entfernt, dann hört das Absorptionsvermögen auf. Fehlen sie in der Erde, dann fehlt auch die Absorption. Diese kolloiden Komplexe haben ein gewisses Absorptionsvermögen für Basen, wie Kali, Ammoniak, Magnesia, Kalk, Natron. Diese Basen werden also aus ihren Lösungen in bedeutenden Mengen absorbiert. Weil nun die kolloiden Komplexe in ihrem natürlichen Zustande (d. h. in der Ackererde) eine gewisse Menge Kalk, Natron, Magnesia, Ammoniak, Kali absorbiert halten, so können sie — unter äquivalenten Auswechslungen mit diesen Basen — aus Salzlösungen eine gewisse Menge der Base absorbieren. Der Säuregehalt der Lösung bleibt dabei ungeändert.

Diese Substitution entspricht der verschiedenen Stärke des Absorptionsvermögens der kolloiden Silikat- und Humuskomplexe für jede dieser Basen. Für Kali ist das Vermögen stärker als für Magnesia, für Magnesia stärker als für Kalk und Natron. Daher wird das Kali aus seinen Salzlösungen am meisten absorbiert gegen Auswechslung mit den vier anderen (am meisten Kalk und Natron); darum auch wird das absorbierte Kali am wenigsten durch Kalk und Natronsalzlösungen wieder in Lösung zurückgebracht usw. Bei diesen Absorptionen sind dieselben Gesetze gültig, welche oben erwähnt sind (S. 431 u. ff.)[3]). Der Absorptionsfaktor hängt von der zu erreichenden

---

[1]) Nach der bekannten Methode von Volhard für Manganbestimmung. — Ann. Chem. 198, 325 (1879).

[2]) Wenn man Lösungen von Kieselsäure, Alkalien, Chloraluminium (oder Fe_2Cl_6) Chlorkalzium usw. zusammenbringt, erhält man solche kolloiden Komplexe, welche SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O enthalten und deren Eigenschaften denen der Tone ähnlich sind. G. J. Mulder-Rautenberg-Lemberg, Zeitschr. Geolog. Ges. 28, 574. Über die Versuche von Rautenberg mit diesen künstlichen Silikaten und mit Bolus siehe meine Abhandlung, Landw. Vers.-Stat. 21, 139—141 (1878).

[3]) Siehe hierüber ausführlich meine Abhandlung: „Das Absorptionsvermögen der Ackererde", S. 81 u. ff.

Endkonzentration ab, und nimmt mit der Zunahme derselben stark ab[1]). Alle Absorptionsversuche mit Ackererde, Bolus usw. bestätigen dies.

Eine spezifische Absorption der genannten Salze (in ihrem Ganzen) üben diese kolloiden Komplexe nicht oder fast nicht aus; werden diese Salze absorbiert, dann ist das in den kolloiden Komplexen (Humus, lösliches Silikat, kaolinische Tonteilchen) absorbierte Wasser die Hauptursache davon. In dasselbe diffundiert Salz aus der Salzlösung, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Man bemerkt diese Absorption des ganzen Salzes nur wenig bei lufttrockener toniger Erde, weil deren Wassergehalt nur einzelne Gewichtsprozente beträgt; dagegen deutlich, wenn die Erde sich mit Wasserdampf gesättigt hat (in einem Raum mit gesättigter Dampfspannung). Ist dagegen die Erde über Schwefelsäure oder bei 100° getrocknet, dann verschwindet scheinbar die Absorption, weil diese Erde die ganze Salzlösung absorbiert[2]). Es kann auch vorkommen, wie es der Fall ist bei Moorböden, daß die Salzlösung konzentrierter wird, und also eine negative Absorption beobachtet wird; der Humus absorbiert das Wasser und nur einen Teil eines Salzgehaltes[3]); das Salz (HCl) ist also weniger löslich im Absorptionswasser des Humusstoffes, als im freien Wasser.

Wenn ein humusarmer Tonboden durch starke Salzsäure seines kolloiden Silikats beraubt ist, und dann noch eine Absorption zeigt aus Lösungen von Alkalien und Alkalisalzen mit schwachen Säuren, dann ist dies — wie ich bewiesen habe — nur der Kieselsäure zuzuschreiben, welche bei der Zersetzung der Silikate durch die starke Salzsäure unlöslich im Wasser zurückgeblieben ist und ein so starkes Absorptionsvermögen für Basen besitzt. Durch Behandlung dieser Erde mit Kalk, Natron usw., selbst mit Lösungen von Alkalikarbonaten, kann derselben das Vermögen, Basen aus Salzlösungen (z. B. KCl) zu absorbieren, zurückgegeben werden, weil dann die Auswechslung von Na oder Ca gegen K aufs neue stattfinden kann[4]).

---

[1]) So ist die Grenze der Zunahme vom absorbierten Kali oder Ammoniak in der Ackererde bei steigender Konzentration der Lösung eines Kali- oder Ammoniumsalzes (womit sie in Gleichgewicht kommt) bald erreicht; z. B. durch eine 10—15prozentige Lösung von Salmiak (Ketner).

[2]) Siehe den experimentellen Beweis und die ausführliche Betrachtung hierüber, S. 140 und 141.

[3]) s. oben S. 129—135.

[4]) Siehe Landw. Vers.-Stat. 23, 265—298 und die Tabellen der Versuche S. 299—303.

Bei der Färberei von organischen Geweben kommen auch gewiß Absorptionen mit Substitution vor, jedoch sind diese noch zu wenig untersucht[1]).

X. Absorption aus Salzlösungen, wobei Hydrolyse hervorgebracht wird.

Viele derartige Zersetzungen habe ich beobachtet, nicht allein von Salzen mit schwachen Säuren, sondern merkwürdigerweise auch von Salzen mit starken Säuren und Basen.

a. Salze von schwachen Säuren.

Die kolloide Kieselsäure absorbiert aus der wässerigen Lösung von K_2CO_3 und von Na_2CO_3 eine gewisse Menge Alkali, und es bildet sich eine äquivalente Menge Bikarbonat in $L_2^{fl.}$[2]); ebenso aus Na_2HPO_4aq, unter Bildung einer äquivalenten Menge NaH_2PO_4;[3]) desgleichen aus Borat unter Bildung von Biborat[4]). Selbst wenn $CaCO_3$ in Wasser (worin es in geringer Menge löslich ist) suspendiert wird, absorbiert die Kieselsäure etwas Kalk, indem äquivalentgemäß $CaH_2(CO_3)^2$ in Lösung kommt[5]).

Man kann sich vorstellen, daß die Absorption der Base bei denjenigen Salzmolekülen anfängt, welche schon in der Lösung hydroysiert sind, und daß sich äquivalentgemäß saures Salz bildet; wonach die Hydrolysierung von neuen Molekülen und die Absorption ihrer Base so lange stattfindet, bis Gleichgewicht eingetreten ist zwischen dem Absorptionsvermögen von $L_1^{koll.}$ für KOH (oder NaOH, $Ca(OH)^2$ usw.) einerseits, der Lösungskraft des Wassers und der chemischen

---

[1]) Knecht hat beobachtet, daß Wolle oder Seide aus salzsäurehaltigen Lösungen von Fuchsin, Chrysoidin, Kristallviolett die Farbbasis aufnimmt, aber keine Salzsäure. Diese wird unvermindert in der Lösung zurückgefunden. Dennoch bleibt die Lösung neutral, weil Ammon (und ein organischer basischer Körper) aus dem Gewebe mit der Farbebasis ausgewechselt hat. Auf Grund dieser Substitution schließt Knecht, daß in diesen Fällen das Färben keine Absorption, sondern die Bildung einer chemischen Verbindung ist. (Berichte [1888], 1556.) Viel wahrscheinlicher scheint mir eine Absorption mit Substitution.

[2]) Landw. Vers.-Stat. 23, 302: Versuche LV, LVI.

[3]) Ebenda: Versuch LVII.

[4]) Ebenda: Versuche XLIII, XLIV.

[5]) Ebenda: Versuche LVIII, LIX.

Anziehung der Säure andererseits — bei der herrschenden Temperatur, und gemäß den Endkonzentrationen, die erreicht werden können. Die Gesetze der Absorption sind auch hier gültig. Ist ein Salz mit einer schwachen Säure anwesend, z. B. $CaCO_3$, dann kann die Kieselsäure auch aus einem Salze mit einer starken Säure (z. B. KCl) eine gewisse Menge der starken Base absorbieren, indem die folgende Reaktion stattfindet:

$$2\,CaCO_3 + 2\,KClaq + H_2O = CaH_2(CO_3)^2aq + CaCl_2aq + 2\,KOH.$$

Diese 2 (KOH) werden absorbiert.

Wie der Gang der Wirkungen ist, wodurch aus $CaCO_3$ und dem gelösten KCl die Stoffe entstehen, welche im zweiten Glied dieser Gleichung geschrieben sind, darüber lassen sich wieder verschiedene Vorstellungen machen. Eine nicht unwahrscheinliche ist, daß die Wirkung anfängt von dem hydrolysierten Teil der geringen Menge $CaCO_3$, welche sich im Wasser löst[1]). Das Kolloid kann dieses Kalziumhydroxyd absorbieren und die Substitution durch KCl stattfinden, wie S. 442 dargelegt ist. Oder es absorbiert gleich die Ionen 2 (OH) des Kalziumhydroxyds und entsprechendes K aus der Lösung, indem die Ionen Ca und 2 Cl an ihrer Stelle bleiben. Diese Wirkungen wiederholen sich dann zwischen neuen Molekülen $CaCO_3$ und KCl, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Meine Analysen der Lösungen, nachdem sich Gleichgewicht eingestellt hat, haben bewiesen, daß ihre Zusammensetzung dem zweiten Glied der obigen Vergleichung entspricht[2]).

---

[1]) Ich fand, daß (bei 15°) 100 ccm Wasser 6 mg $CaCO_3$ lösen, Landw. Vers.-Stat. 23, 280 [1878].

[2]) Ich führe als Beispiel die zwei folgenden Versuche an (siehe Landw. Vers.-Stat. 35, 303 [1888]: Versuch I. 20 g eines Hydrogels von Kieselsäure, so weit entwässert, daß es die Zusammensetzung $SiO_2 + H_2O$ hatte, wurde bei 100° getrocknet. Der Wassergehalt sank dadurch auf $+ 0{,}15\,H_2O$. Der getrocknete Stoff wurde in Gleichgewicht gebracht mit einer Lösung von 40 mg-Mol. KCl in 200 ccm Wasser, denen 2 g $CaCO_3$ zugemischt waren.

Absorbiert:	In Lösung gefunden:	
2,1 mg-Mol. KOH	37,9 mg-Äqu.	K
	3,6 „	Ca
	40,1 „	Cl
	2,8 „	CO_3

Nimmt man nach obiger chemischen Formel an, daß äquivalentgemäß soviel $CaCl_2$ gebildet ist als Kali absorbiert (= 2,1 mg-Äqu.), und dement-

Auch poröse Stoffe können Salze zersetzen. Zuckerkohle absorbiert aus Salzlösungen mit schwachen Basen die Base teilweise unter

sprechend 2,1 Äqu. Kalziumbikarbonat gebildet, so wird für diese Lösung die folgende Zusammensetzung berechnet:

Berechnet	Gefunden zu viel oder zu wenig
37,9 mg-Äqu. KCl	+ 0,1 mg-Atom Chlor
2,1 „ $CaCl_2$ = 1,05 mg-Mol.	
2,1 „ CO_2 } = 0,52⁵ mg-Mol. Calciumbikarbonat 1,05 „ CaO }	
0,5 „ CO_2 } = 0,25 mg-Mol. Calciumkarbonat CaO }	− 0,02⁵ mg-Atom Calcium

Die kleine Differenz zwischen „Berechnet“ und „Gefunden“ liegt für das Ca innerhalb der Analysenfehler; wahrscheinlich auch für das Chlor. Die Analyse bestätigt also die obige Formel. War wirklich etwas mehr Chlor in der Lösung als berechnet wird, dann würde dies auf eine geringere Löslichkeit von KCl in dem absorbierten Gelwasser weisen.

Eine Absorption von KCl selbst machte sich nicht bemerkbar, weil das Gel nicht allein Wasser, sondern auch das darin gelöste Salz absorbierte, so daß die Lösung denselben Chlorgehalt behielt.

Versuch II. Bei dem zweiten Versuch wurde die Kieselsäure nicht getrocknet auf 100°, und enthielt also noch $\pm 4H_2O$ Gelwasser. Dementsprechend wurde auch KCl absorbiert, denn das Wasser im Gel absorbierte KCl aus der Lösung, so daß der Chlorgehalt der Lösung abnahm. Sonst war die Absorption dieselbe wie beim Versuch I. 20 g Kieselsäure von der Zusammensetzung $SiO_2 \pm 4H_2O$, mit 2 g $CaCO_3$ gemischt, wurden in Gleichgewicht gebracht mit einer Lösung von 40 mg-Mol. KCl in 200 ccm Wasser:

Absorbiert:	In Lösung gefunden:
1,9 mg-Mol. KOH	36,46 mg-Äqu. K
1,64 „ KCl	3,88 „ Ca
	38,36 „ Cl
	2,8 „ CO^3,

woraus sich wieder für die Zusammenstellung der Endlösung berechnen läßt:

	Gefunden zu viel oder zu wenig
36,46 mg-Mol. KCl	
1,90 mg.-Äq. $CaCl_2$ = 0,95 mg-Mol.	
1,90 „ CO_2 } = 0,47⁵ mg-Mol. Bikarbonat von Ca 0,95 „ CaO }	
1,03 „ CaO } = 0,51⁵ mg-Mol. Karbonat von Ca „ CO_2 }	− 0,06 mg-Mol. CO_2

(Fortsetzung auf Seite 448)

Freiwerden der Säure[1]). Umgekehrt kommt es vor, daß Kolloide bei der Absorption von Salzen einen Teil davon zersetzen und die Säure absorbieren, so daß die Base frei wird. R. Waring ton hat solches beobachtet bei den Hydrogelen von Al_2O_3 und Fe_2O_3, welche er mit Lösungen von Kalium- und Ammoniumsalzen (von CO_2, SO_4, Cl, NO_3) behandelte. Namentlich war die Absorption von Schwefelsäure aus $(NH_4)_2SO_4$ bedeutend[2]). Darum ist es eben merkwürdig, daß dem Hydrogel von Eisenoxyd ein Absorptionsvermögen für Basen nicht fehlt, denn es absorbiert Kalk aus Kalkwasser (H. le Chatelier)[3]).

b. Salze von starken Säuren und Basen.

Höchst merkwürdig ist es, daß es Hydrogele gibt, die stark konstituierte Salze, wie die Alkalichlorüre, Nitrate, Sulfate, in wässeriger Lösung hydrolytisch zersetzen können und das Alkali absorbieren, wodurch freie Säure in die Lösung kommt. Besonders beim roten Hydrogel von MnO_2 (nach E. Frémy bereitet) ist diese Erscheinung deutlich.[4])

Das kleine Defizit (0,06[5] mg-Mol.) in der gefundenen Menge CO_2 liegt innerhalb der Analysenfehler. Die in der Lösung verschwundene Menge KCl (1,64 mg-Mol.) läßt sich erklären. Denn sie beantwortet eine Verdünnung der Lösung mit 8,9 ccm, wie sich aus der Berechnung ergibt:

$$\frac{40 \text{ ccm}}{(200 + x) \text{ ccm}} \times 200 \text{ ccm} = 38{,}3 \text{ ccm}$$

$$x = 8{,}9 \text{ ccm}.$$

Nun enthielten die 20 g Kieselsäure $\frac{20\,000}{60 + 72} \times 4 \times 18$ mg $= 10{,}9$ g Wasser. Der größte Teil dieses Wassers kann als Lösungswasser für das KCl betrachtet werden; es nähert sich dem berechneten Wert von 8,9 Cl.

Aus der Lösung ist also so viel KCl in das Kolloidwasser der Kieselsäure übergegangen, bis beide ungefähr die gleiche Konzentration an KCl hatten.

Die übrigen Versuche LXII, LXIII, LXIV wurden mit zu kleinen Mengen Kieselsäure oder Chlorkalium ausgeführt, so daß die Resultate nicht deutlich genug herauskamen.

[1]) Hoffmann und G. Krüss, Z. anorg. Chem. 3, 89 (1893).

[2]) Journ. pr. Chem. 104, 316 [1868].

[3]) Annales des Mines 1887.

[4]) Gorgeu hat zuerst mitgeteilt, daß das aus Lösungen abgeschiedene wasserhaltige Mangandioxyd eine saure Reaktion hervorbringt in wässerigen Lösungen von Alkalisalzen und alkalischen Erdsalzen (Ann. Chim. Phys. [3] 66, 153 [1862]). Auch Alder Wright und Menke haben die Zersetzung vermutet. Journ. Chem. Soc. 37, 22 (1880).

Dieses Kolloid hat ein Absorptionsvermögen für Basen, für Salze und für Säuren, wie aus den folgenden Versuchen erhellt (Tab. VIII). Das Hydrogel war so weit bei 15° getrocknet, daß es noch ± 2,5 Mol. H_2O enthielt. In den Versuchen I—IV wurden 100 mg-Mol. davon mit 40 ccm einer Lösung von $^1/_2$ mg-Äqu. = $^1/_4$ Mol. im ccm [H_2SO_4, K_2SO_4, $(KCl)^2$, $(KNO_3)^2$][1]) in Gleichgewicht gebracht. In Versuch V bestand die Lösung aus 20 ccm Wasser, enthaltend $^1/_4$ mg-Mol. K_2O im Kubikzentimeter.

Der Endzustand wird in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle VIII.

Folge-Nr. des Versuches	Anfangszustand	Endzustand				
		der Lösung C′	des Kolloids C_1''	des Kolloidwassers C_2''	$\frac{C_1''}{C'}$	$\frac{C_2''}{C'}$
	100 mg-Mol. $MnO_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$ mit 40 ccm Lösung enthaltend mg-Mol.	1 g-Mol. H_2O enthält mg-Mol.	1 g-Mol. Kolloid enthält absorbiert mg-Mol.	1 g-Mol. Wasser im Kolloid enthält mg-Mol.	= K_1	= K_2
I	10 H_2SO_4	2,7	39[5]	15[8]	14[6]	5,8[5]
II	10 K_2SO_4	2,0[7]	54	21[6]	26[0]	10,4[3]
III	10 $(KCl)^2$	3,8[2]	15	6	3,9	1,5[6]
IV	10 $(KNO_3)^2$	3,7[1]	17[5]	7	4,7	1,8[8]
V	50 mg-Mol. K_2O in 200 ccm Wasser gelöst	2,8	186	74	66[5]	26[6]

Die Werte von K_2 zeigen an, daß das kolloide MnO_2 auch ein spezifisches Absorptionsvermögen besitzt für KCl und KNO_3, denn diese Werte sind > 1, selbst wenn man alles Kolloidwasser als Lösungswasser betrachtet. Das Absorptionsvermögen ist größer für Schwefelsäure, noch viel größer für K_2SO_4, am größten für KOH. Der Grenzwert für K_2SO_4 bei 15° wurde gefunden, indem so viel von K_2SO_4 in die Lösung gebracht wurde, bis eine gesättigte Lösung von K_2SO_4 entstanden war. Es war dann absorbiert:

[1]) Zur besseren Vergleichung ist alles auf äquivalente Mengen Kalium berechnet, also auf K_2SO_4, $(KCl)^2$, $(KNO_3)^2$, K_2O.

in 1 g-Mol. Kolloid . . . . . 105 mg-Mol. K_2SO_4
die Endstärke der Lösung[1]) betrug $C' = 10{,}4$ „ „ in 1 g-Mol. H_2O
„ „ des Kolloids „ $C_1'' = 105$,
„ „ des Kolloidwassers $C_2'' = 42$,

Also

$$K_1 = \frac{C_1''}{C'} = 10$$

$$K_2 = \frac{C_2''}{C'} = 4.$$

Der Grenzwert für KOH war schwer zu bestimmen, weil Kali so stark löslich in Wasser ist, und der Wassergehalt des Kolloids in einer so starken Kalilösung unsicher wird. Aus 200 ccm Kalilösung von zunehmender Konzentration absorbierten 100 mg-Mol. des Kolloids die folgenden Mengen:

Tabelle IX.

Folge-Nr. des Versuchs	Anfangszustand der Lösung	Endzustand			$\frac{C_1''}{C'}$	$\frac{C_2''}{C'}$
		der Lösung C'	des Kolloids C_1''	des Kolloids C_2''		
	1 g-Mol. enthielt mg-Mol. KOH	1 g-Mol. enthielt mg-Mol. KOH	1 g-Mol. enthielt mg-Mol. KOH	1 g-Mol. Wasser enthielt mg-Mol. KOH	$= K_1$	$= K_2$
I	4[1]	1,3[8]	296	118	215	86
II	9	5,5[8]	372	148	66[7]	27
III	18	14,4	402	160	28	11[2]
IV	266	259,7	730	292	2[8]	1[1]

Aus einer verdünnten Lösung absorbiert also 1 Mol. MnO_2 schon 0,3 $_2$Mol. KOH; aus einer sehr konzentrierten $\pm$ 0,7 Mol. Die letzte Zahl

[1]) Wie in den früher mitgeteilten Versuchen (s. oben S. 398 sowie S. 407) bedeutet:

C' die Endkonzentration der Lösung $L_2^{fl.}$;

C_1'' die Konzentration des Kolloids an absorbierter Substanz, in mg-Mol., auf 1 g-Mol. des Kolloids berechnet;

C_2'' die Konzentration des Kolloidwassers an absorbierter Substanz, wenn der ganze Wassergehalt (also 2,5 Mol. H_2O) als Lösungswasser für die absorbierte Menge Substanz betrachtet wird. Auch diese ist berechnet als mg-Moleküle auf 1 g-Mol. Wasser.

ist natürlich einigermaßen unsicher, weil es möglich ist, daß in einer so starken Kalilösung eine gewisse Menge Kolloidwasser zur Lösung übertritt.

Was nun die aus Salzen absorbierte Menge Kali anbetrifft, indem eine entsprechende Menge Schwefelsäure frei wird, das erhellt aus der folgenden Tabelle, welche diese Mengen für die Versuche II—V von Tabelle VIII (S. 448) enthält.

Tabelle X.

Folge-Nr.		Kali absorbiert von 1 g-Mol. Kolloid	Kali absorbiert von 1 g-Mol. H_2O im Kolloid
		mg-Mol. K_2O	mg-Mol. K_2O
II	K_2SO_4	5	1
III	$(KCl)^2$	2^5	0,5
IV	$(KNO_3)^2$	9^5	1,6
	Wird die Lösung verdünnt, dann nimmt die Menge Kali zu:		
V	40 Mol. $(KCl)^2$ gelöst in 400 ccm Wasser	18	7^2

Aus einer Versuchsreihe (18 Versuche)[1]) mit K_2SO_4, wobei die Endkonzentrationen der Lösung an K_2SO_4 variierten zwischen $0{,}37^6$ und 10,4 mg-Mol. in 1 g-Mol. Wasser, und an freiere Schwefelsäure zwischen 0,054 und 0,234 mg-Mol. in 1 g-Mol. Wasser ergab sich:

1. daß die absorbierte Menge K_2SO_4 abhängig ist von der zu erreichenden Endkonzentration, und daß der Absorptionsfaktor K stark abnimmt. Die Kurve auf S. 434 macht dies anschaulich;

2. daß die Menge gebundenes Kali zunimmt, sowohl mit der zunehmenden Konzentration des Salzes, wie mit der zunehmenden Verdünnung der Schwefelsäure in der Endlösung. Das K_2SO_4 in Lösung wirkt also der frei gewordenen Schwefelsäure entgegen, in ihrer Zurückwirkung auf das absorbierte Kali, zweifelsohne durch die Bildung von saurem Kalisalz ($KHSO_4$). Ebenso schwächt das Wasser die anziehende Kraft der freien Schwefelsäure auf das absorbierte Kali ab. Je nachdem also die gleiche Menge Kolloid mit einer konzentrierten

[1]) Journ. prakt. Chem. **23**, 344—345 (1880).

K_2SO_4-Lösung und einem größeren Volum derselben in Gleichgewicht kommt, nimmt die absorbierte Menge KOH zu[1]).

Man hat also[2]):

$$C''_{KOH} = f(C'_{K_2SO_4},\ C'_{SO_3})$$

und zwar derart, daß C''_{KOH} zunimmt mit $C'_{K_2SO_4}$, und abnimmt mit C'_{SO_3}.[3])

[1]) Das ergibt sich aus der folgenden Übersicht der Versuchsreihen:

Tabelle XI.

Anfangszustand der Versuche	Endzustand der Versuche	In den Versuchen war also
100 mg-Mol. MnO_2 2,5 H_2O mit einer Lösung von:	mg-Mol. KOH absorbiert	
5—25 mg-Mol. K_2SO_4 in 100 ccm	von 0,54—1,56	Die Konzentration zunehmend
zweimal (5—25 mg-Mol. K_2SO_4) in 200 ccm	„ 1,32—2,26	Idem, und zweimal mehr Volum
dreimal (5—25 mg-Mol. K_2SO_4) in 300 ccm	„ 2,22—3,04	Idem, und dreimal mehr Volum
viermal (5—25 mg-Mol. K_2SO_4) in 400 ccm	„ 2,44—3,28	Idem, und viermal mehr Volum
300 mg-Mol. K_2SO_4 in 500 ccm	4,58	Idem, und fünfmal mehr Volum

[2]) C''_{KOH} = die Zahl der mg-Mol. Kali durch 1 g-Mol. des Kolloïds absorbiert.

$C'_{K_2SO_4}$ = die Endkonzentr. der Lösung an Kaliumsulfat.

C'_{SO_3} = „ „ „ „ „ Schwefelsäure.

[3]) So wurde z. B. gefunden:

Wenn $C'_{K_2SO_4}$ zunimmmt und C'_{SO_3} denselben Wert hat, nimmt C''_{K_2O} zu. In den folgenden drei Versuchsreihen war der Wert von C'_{SO_3} annähernd gleich:

$C'_{K_2SO_4}$	C'_{SO_3}	C''_{K_2O}
3,16	0,32	1,11
3,89	0,30	1,22
8,44	0,35	1,43
7,96	0,45	1,36
22,74	0,41	1,64
52,6	0,43	2,17
57,9	0,46	2,29

Stellt man also die Werte von $C'_{K_2SO_4}$, C'_{SO_3}, C''_{KOH} durch drei rechteckige Koordinaten x, y, z, graphisch dar, so liegen die Werte (z) für C''_{KOH} in einer gebogenen Fläche, welche in der Richtung von x (K_2SO_4) steigt, und in der Richtung von y (SO_3) herabfällt[1]).

Den Einfluß der im Kolloid absorbierten Menge von K_2SO_4 auf die absorbierte Menge von KOH habe ich noch nicht untersucht. Ich hoffe durch eine größere Zahl von Absorptionsversuchen, wobei die Verhältnisse zwichen $C'_{K_2SO_4}$ und C''_{KOH} noch mehr variieren als bei den bis jetzt gemachten Versuchen, dazu imstande zu sein.

Noch andere Beispiele von ähnlichen Zersetzungen der Alkalisalze sind bekannt. D. Tommasi hat zuerst dieselben bei dem Hydrogel von CuO beobachtet für KCl, KBr, KJ. Säure wird absorbiert, freies Alkali kommt in Lösung. W. Spring und Lucion[2]) haben es bestätigt.

$C'_{K_2SO_4}$	C'_{SO_3}	C''_{K_2O}
5,26	0,55	0,55
8,77	0,53	0,79
20,60	0,57	1,13
21,83	0,52	1,52

Wenn $C_{K_2SO_4}$ denselben Wert erhält, jedoch C'_{SO_2} zunimmt, so nimmt C''_{K_2O} ab:

8,44	0,36	1,43
8,87	0,53	0,79
8,83	1,29	0,45
22,74	0,41	1,64
21,83	0,51	1,52
20,60	0,57	1,13

Nehmen $C'_{K_2SO_4}$ und C'_{SO_3} beide zu, so kann es vorkommen, daß C''_{K_2O} gleichen Wert erhält:

8,87	0,53	0,79
17,15	0,78	0,78
3,49	0,37	1,11
20,60	0,57	1,13
3,89	0,30[5]	1,22
44,55	0,62	1,24

u. s. w.

[1]) Das ergab sich aus einer graphischen Konstruktion im Raum. Die Zahl der Versuche ist jedoch noch nicht groß genug gewesen, um eine befriedigende Abbildung davon zu publizieren.

[2]) Z. anorg. Chem. 2, 195 (1892).

Von KCl wird eine geringe Menge zersetzt, etwas mehr von KBr, noch mehr von KJ. Bei KBr, und namentlich bei KJ, hat überdies Reduktion statt, so daß sich etwas Cu_2Br_2 und Cu_2J_2 bildet und Sauerstoff sich entbindet, welcher nach Spring und Lucion vorübergehend K_2O_2 und daraus H_2O_2 bildet. Auch in $BaCl_2$- und $ZnCl_2$-Lösungen bildet sich etwas basisches Salz, was eine Absorption von HCl beweist.

Die Wirkung ist um so besser, nachdem das Gel rascher nach seiner Bereitung benutzt wird (siehe S. 423). Daß auch ganze Salze und selbst KOH durch das Hydrogel von CuO absorbiert werden, beweist die Tatsache, daß das aus $CuSO_4$-Lösung durch Kali präzipitierte Gel nur mühsam durch Auswaschen von K_2SO_4 zu befreien ist und ebenso von KOH, wenn diese im Übermaß zugegeben ist.

Diese Zersetzung der Alkalisalze (von Cl, Br, J) ist allerdings nicht so stark wie von K_2SO_4 durch das rote Hydrogel von MnO_2.

Die kolloiden Humussubstanzen, wie z. B. die sog. Ulmus- und Humussäure, vermögen auch in geringer Menge Chlorammonium, selbst gelöste Karbonate, Phosphate[1]), Borate zu zersetzen; indem sie Base absorbieren und saures Salz bilden, welches die Lösung sauer macht. Darum erhält man eine saure Lösung, wenn man eine humushaltige Ackererde mit Salmiaklösung digeriert[2]).

Daß die Hydrogele von Fe_2O_3 und Al_2O_3 aus Lösungen von Ammoniaksalzen etwas Säure absorbieren und Ammoniak frei machen, hat R. Warington beobachtet.[3])

Höchst merkwürdig ist die Zersetzung von Salzen, welche S. E. Linder und H. Picton beobachtet haben, als sie das Hydrosol von As_2S_3 durch ein Salz (z. B. $BaCl_2$ oder $CaCl_2$) zur Gerinnung als Gel brachten. Eine kleine Menge Barium ($2^1/_2$ mg auf 1 g As_2S_3) verschwand aus der Lösung und wurde als Bariumhydroxyd vom Gel absorbiert, denn der Chlorgehalt der Lösung blieb ungeändert. Diese Base wurde so stark absorbiert, daß sie sich nicht durch Wasser ganz auswaschen ließ. Mit einer Lösung von Kalziumnitrat wurde sie ausgezogen, wie oben mitgeteilt (S. 440).

---

[1]) G. J. Mulder, „Chemie der Ackerkrume". In der holländischen Ausgabe [1860] I, 440.

A. König, Landw. Jahrb. **11**, 1—56 (1882).

[2]) Ich habe dies schon 1850 bemerkt, als ich viele und dabei tonreiche Ackererden, die bzw. auch humusreich waren, mit Wasser auszog, welche ich mit etwas NH_4Cl versetzt hatte, um den Ton zur Senkung zu bringen.

[3]) Journ. prakt. Chem. **104**, 316 (1868).

Zu derselben Erscheinung gehört wohl die Zersetzung von gelösten Salzen durch animalische und vegetabilische Gewebe. Nach Léo Vignon[1]) absorbiert die mit Ätznatron und Chlorkalk gereinigte Baumwolle eine geringe Menge $HgCl_2$ aus sehr verdünnter wässeriger Lösung und zersetzt davon einen kleinen Teil unter Absorption von HgO. Eine Bildung von Hg_2Cl_2 und die Oxydation der Zellulose durch den freiwerdenden Sauerstoff ist dabei bemerkbar, alles freilich in geringer Menge.

Sollte vielleicht der Freiwerdung von Salzsäure im Magen nicht ein ähnlicher Prozeß zugrunde liegen? Wenn in den Labdrüsen ein Kolloid Kali aus Chlorkalium absorbiert, dann kann HCl frei werden und aus den Drüsen in die Magenflüssigkeit diffundieren, indem das Kali im Kolloid absorbiert wird, welches durch die Drüsenwände nicht diffundiert.

Es ergibt sich aus allem diesem genügend, daß die hydrolytische Spaltung von Salzen unter dem Einfluß von Körpern, welche ein Absorptionsvermögen besitzen, eine allgemeine Erscheinung ist, welche gewiß noch ein eingehendes Studium erheischt. Vieles darin ist noch nicht erklärt[2]).

XI. Verlust des Absorptionsvermögens durch Modifikation des Gewebebaues und durch Übergang in den kristallischen Zustand.

Die Gele können auf zweierlei Weise ihr Absorptionsvermögen für Wasser usw. und zu gleicher Zeit für Stoffe in Lösung einbüßen.

1. Wenn sie in einen so dichten Zustand kommen, daß alle Poren oder Hohlräume verschwinden.

2. Wenn sie in ihrer Struktur durch die Hitze so weit modifiziert werden, daß sie in eine Substanz von viel größerer Dichte über-

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 3, 405 (1890); 5, 557 (1891). Compt. rend. 116, 517 und 642 (1893).

[2]) Ich verweise z. B. auf die Weißgerberei. Es findet dabei aus dem Gerbemittel (eine Alaun-Kochsalz-Lösung) eine Absorption von basischem Salze statt. Das Kochsalz ist zur Erzielung einer guten Gerbung unbedingt nötig. Dieser Prozeß, wobei Substitution und Hydrolyse mitwirken können, ist aus den bis jetzt gemachten spärlichen Beobachtungen noch gar nicht erklärbar. (Siehe Th. Körner, Zehnter Jahresber. d. deutsch. Gerberschule, S. 38.)

gegangen sind, wie ich das experimentell für SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 usw. bewiesen habe[1]).

3. Wenn sie in den kristalloiden Zustand zu chemischen Hydraten übergehen[2]), wie ich für Berylloxyd, Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd bewiesen habe[3]).

Als Beispiel führe ich das Hydrogel von Al_2O_3 an; es absorbiert Säuren, Alkalien, Salze (S. 425). So fand[4]) ich für die Absorption von Kaliumsulfat durch 1 g-Mol. Hydrogel von der Zusammensetzung Al_2O_3 5,55 H_2O[5]) aus einer Lösung von 1,8 mg-Mol. K_2SO_4 in 1 g-Mol. Wasser die folgenden Werte:

Tabelle XII.

C' mg-Mol. K_2SO_4	C_1'' mg-Mol. K_2SO_4	C_2'' mg-Mol. K_2SO_4	K_1	K_2
1,64[7]	25,0	4,5[8]	15,6	2,7

Obgleich die ursprüngliche Lösung bei diesem Versuch nicht stark war, so war die Absorption nicht unbedeutend. Dagegen: nachdem das Gel durch Lösung in Kali und daraus durch langsame Einwirkung von Kohlensäure als chemisches Hydrat — $Al_2O_3 . 3\,H_2O$ — abgeschieden war, absorbierte dieses aus Lösungen von 1,8 und 5,4 mg-Mol. K_2SO_4 auf 1 g-Mol. H_2O nichts mehr. Gleiches wurde für das Hydrogel von BeO und für das kristallinische Hydrat ($BeO . H_2O$) gefunden. Auch das Vermögen von einigen Oxyden, um als Hydrogele, bei der gewöhnlichen Temperatur, Hydrolyse von Salzen in deren Lösungen hervorzubringen, indem eine gewisse Menge Säure oder Base im Gel absorbiert wird — wie z. B. das Hydrogel von Kupferoxyd aus Alkalisalzen in wässeriger Lösung Säure absorbiert (S. 452) — dieses Vermögen kommt diesen Oxyden in ihrem kolloiden Zustande zu.

Denn kristallinisches Kupferoxydhydrat (nach A. Becquerel und

[1]) s. S. 349.

[2]) Transformation des Colloïdes en Substances cristallines. Recueil Tr. Ch. Pays-Bas. 7, 63—67 (1888).

[3]) Journ. prakt. Chem. 26, 227 (1882). Rec. Tr. Ch. Pays-Bas 7, 75 bis 87 (1888).

[4]) L'hydrogel d'alumine et l'hydrate d'alumine. Recueil de trave chim. 7, 80—85 (1888).

[5]) Diese Menge Wasser hielt das Gel ungefähr unter gesättigtem Wasserdampf absorbiert.

nach Böttger bereitet)[1]), welches eine chemische Verbindung von der Zusammensetzung $CuO . H_2O$ darstellt, und welches Siedehitze unter Wasser vertragen kann, ohne Wasser zu verlieren, dieses Kupferoxydhydrat (Kupferhydroxyd) zersetzt nach meinen Versuchen eine 10proz. Lösung von Bromkalium bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst bei 30° und 45°, nicht. Es zersetzt eine 10proz. Jodkaliumlösung bei 30° in sehr geringem Maße und erst bei 45° etwas deutlicher[2]).

[1]) Nach A. Becquerel: durch Einwirkung von $CaCO_3$ auf $Cu(NO_3)^2$ aq. und Digerieren mit Kalilösung. Nach Böttger: durch Tröpfeln von H_3N aq. in eine siedende Lösung von $CuSO_4$ und Digerieren mit Kalilösung.

[2]) s. S. 176 u. ff.

L. Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure.[1] (Die Absorption. VII)

Durch eine Reihe von Untersuchungen habe ich früher angezeigt, daß kolloide Stoffe, die im Gelzustande auftreten, speziell das Hydrogel der Kieselsäure, aus einer Art Gewebe bestehen, welches eine große Menge Wasser eingeschlossen und absorbiert hält.[2] O. Bütschli und nach ihm W. B. Hardy haben durch mikroskopische Beobachtungen bestätigt, daß dieses Gewebe, je nach seiner Entstehungsweise (Gerinnung), entweder ein offenes Netzwerk oder einen geschlossenen polygonalen Zellenbau (Wabenbau) bildet. Bütschli hat bei dem Hydrogel der Kieselsäure mikroskopisch beobachtet, daß der Diameter der Zellen oder Waben (in Gelen von seiner und von meiner Bereitung) 1,4—1,5 Mikron beträgt. Die Dicke der Wände berechnet er auf $\pm 0{,}3$ Mikron, er hält sie jedoch für noch kleiner, unter 0,2 Mikron. Die in den Waben oder dem Netzwerk absorbierte und eingeschlossene Flüssigkeit kann Wasser, Alkohol, Schwefelsäure, Essigsäure usw. sein und diese Flüssigkeiten können einander verdrängen.

Ich habe gezeigt, daß diese Flüssigkeit, auch wenn sie Wasser ist, nicht mit der kolloiden Substanz chemisch verbunden ist. Wenn das Hydrogel von SiO_2 bei der gewöhnlichen Temperatur allmählich entwässert wird, durch Behandlung über Schwefelsäure von zunehmender Konzentration (und also von abnehmender Wasserdampfspannung) jedesmal so lange, bis das Gel mit der Schwefelsäure sich in Gleichgewicht gestellt hat, so verliert das Gewebe Wasser, je nachdem die Dampfspannung abnimmt. Dabei zieht es sich zusammen, so daß es nicht porös wird, und wird noch heller und durchsichtiger. Jedoch an einem gewissen Punkte der Entwässerung (und also bei

---

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 265 (1902).

[2] s. oben, Die Absorption I, II, III, S. 196, 302 u. 320.

einem gewissen Wassergehalt und der dazu gehörigen Wasserdampfspannung) zeigt sich eine besondere Erscheinung. Die Zusammenziehung hört auf, und das Gel wird makroskopisch und mikroskopisch trübe. Diesen Punkt habe ich Umschlagspunkt genannt. Bei fortgesetzter Entwässerung müssen also leere Räume entstehen; die Gewebezellen werden allmählich leerer und füllen sich mit Luft. Eben in diesem Stadium der Entwässerung, wenn die Zellen teils mit Wasser, teils mit Luft gefüllt sind, hat Bütschli den Wabenbau (bei sehr starker Vergrößerung) vorübergehend beobachtet. Sind die Zellen mit Wasser gefüllt, oder ist die Wasserschicht durch fortgesetzte Entwässerung zu dünn geworden, dann wird das Gel makroskopisch und mikroskopisch wieder hell und durchsichtig. Die absorbierte Luft ist nach meinen Bestimmungen stark verdichtet und steht unter einem Druck von einigen Atmosphären. Wenn das Gel bei $\pm 15^0$ entwässert wird, bis seine Dampfspannung auf Null gesunken ist (über konzentrierter Schwefelsäure), dann bleibt nur eine geringere Menge Wasser übrig (0,3—0,1 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2). Durch Behandeln mit Wasserdampf von zunehmender Spannung (bei 15^0) bis zum gesättigten Wasserdampf werden die leeren Hohlräume allmählich wieder mit Wasser gefüllt, und die absorbierte Luft tritt aus. Das Volum bleibt fast ungeändert, und schließlich ist so viel Wasser absorbiert, als im Umschlagspunkte anwesend war, vermehrt um dieselbe kleine Menge Wasser, welche das Gel noch absorbiert, wenn es im Umschlagspunkte wieder mit gesättigtem Wasserdampf in Berührung gebracht wird. Wird das wieder gewässerte Gel aufs neue entwässert, dann tritt der Umschlagspunkt wieder bei derselben Dampfspannung und demselben Wassergehalt auf.[1]) Die weitere Entwässerung und Wiederwässerung und Wiederentwässerung haben denselben Verlauf und lassen sich nach Belieben wiederholen.

Konstruiert man eine Isothermekurve (p, c)[2]), dann ist der Lauf derselben und die Lage des Umschlagspunktes abhängig von dem Bau des Gels und der Beschaffenheit der Zellenwände, welche differieren, je nachdem das Gel in Lösungen verschiedener Konzentration entstanden ist, oder durch die größere oder kleinere Geschwindigkeit der Entwässerung, durch die Zeit und durch die Temperatur Modifikationen erfahren hat. Je konzentrierter die Lösung, je langsamer die Ent-

[1]) Über den Lauf dieser Kurven von Entwässerung, Wiederwässerung und Wiederentwässerung und die dabei auftretende Hysteresis siehe I. Abhandlung S. 196 u. ff.

[2]) p = Wasserdampfdruck, c = Wassergehalt des Gels.

wässerung, je älter vor der Entwässerung[1]), um so eher tritt der Umschlagspunkt ein und um so größer werden die Hohlräume; im selben Maße wird dagegen das Absorptionsvermögen des Gels schwächer.

Das Absorptionsvermögen für Dämpfe (Wasser, Alkohol usw., Luft) wird am stärksten verringert durch Erhitzung und wird durch kürzere oder längere Glühhitze allmählich aufgehoben.[2]) Wenn das erhitzte und dadurch ganz entwässerte Gel in Wasser getaucht wird, zeigt sich die Entwickelung von Luftblasen um so schwächer, je länger die Glühhitze gedauert hat, je höher sie gewesen ist, und je größer die Hohlräume waren.

Jedoch die Frage war noch nicht endgültig gelöst, ob dabei die Hohlräume durch die Zusammenziehung des Gewebes verschwinden und das Gewebe selbst kein Wasser mehr absorbiert, oder: ob sie nicht verschwinden und das Gewebe nicht allein kein Wasser mehr in den Zellenwänden absorbiert, sondern auch undurchdringlich für Flüssigkeiten geworden ist. Im letzten Falle müssen die Hohlräume bestehen bleiben und das Volum des Gels sich doch nicht ändern; bei Behandeln mit Dämpfen oder bei Untersuchung in eine Flüssigkeit muß keine Absorption stattfinden. Die folgende Untersuchung betrifft die Lösung dieser Frage.

Bütschli hatte, als er vor kurzem das geglühte Hydrogel von SiO_2 mikroskopisch untersuchte, die Güte, auch meine Präparate, die ich ihm zugeschickt hatte, zu betrachten.[3]) Er hat beobachtet, daß die äußere Schicht von dünnen Splittern weiß und undurchdringlich für Wasser wird, während das Innere noch Wasser einsog unter Austritt von Luft. Durch anhaltendes Glühen ging diese Umsetzung weiter. Die Mikrostruktur des Gewebes wurde gröber und deutlicher; es entwickelten sich sphärolitische Gebilde und Strukturen (wabige polygonal zusammengesetzte Sphärolithe), die dem Gel ursprünglich fehlen, und mit den in den Opalen beobachteten Struk-

[1]) Unter dem Alter des Gels verstehe ich die Zeit, während welcher es nach seiner Bereitung, ohne Wasser zu verlieren, aufbewahrt worden ist, bevor es in Untersuchung (Entwässerung usw.) genommen ist.

[2]) III. Abhandlung S. 347—349. Siehe die Kurven der Wiederwässerung und Wiederentwässerung nach verschiedenen Erhitzungszeiten, I. Abhandl. 252 und dazugehörige Figuren.

[3]) Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerte (1900). Verhandlung des Heidelberger Naturhist. Vereins, N. F., S. 341.

turen übereinstimmen. Eine Änderung im Volum hat Bütschli nicht beobachtet.

Er leitet daraus ab, daß bei der Erhitzung ein tiefer eingehender Umsetzungsprozeß stattfindet, so daß geschiedene Hohlräume sich miteinander vereinigen, und die Wände sich zu gleicher Zeit erheblich verdicken, und daß endlich eine regelmäßige konzentrische oder strahlige Gruppierung dieser Hohlräumchen um gewisse Mittelpunkte eintritt. Nimmt man in den Wänden noch kleinere Poren an, welche die Ursache sind, daß Flüssigkeiten die Wände imbibieren und durchdringen, und zu klein sind, um bei der stärksten Vergrößerung sichtbar zu werden, dann müssen diese sich schließen, wodurch das Gewebe undurchdringlich wird. Nimmt man diese Poren nicht an, dann bleibt die Annahme übrig, daß die Gelsubstanz durch die Hitze das Vermögen verloren hat sich mit Wasser zu imbibieren, d. h. eine feste Lösung mit Wasser zu bilden. Die Hohlräume können dann kein Wasser einsaugen, weil die Wände undurchlässig geworden sind. So weit Bütschli.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Gele, und die Messung mikroskopischer Parzellen, nachdem sie kürzer oder längere Zeit geglüht waren, mußte ausweisen, ob die Hohlräume, wie Bütschli meint, bestehen bleiben. Dazu wurden ein Gel (Nr. 107), frisch entwässert, und ein Gel, 5 Jahre alt (Nr. 106), untersucht.[1]) Es hatte sich ergeben, daß die Stärke und die Dauer der Glühhitze, welche nötig sind, um das Absorptionsvermögen aufzuheben, sehr verschieden sind. Das am wenigsten modifizierte Gel (siehe oben S. 460) mit dem niedrigsten Umschlagspunkt, und dem kleinsten Volum der Hohlräume, z. B. Nr. 107; bei 15°:

Dampfdruck	Wassergehalt auf 1 Mol. SiO_2	Volum der Hohlräume[2])		
beim Umschlagspunkt		beim Dampfdruck Null	beim Druck des gesättigten Wasserdampfes	Dichte der in den Hohlräumen absorbierten Luft
4,9 mm	1,55 H_2O	41 %	52 %	4,2 Atmosph.

[1]) Diese Zahlen, Nr. 106 u. 107, sind die Folgenummer meiner früheren Untersuchungen, siehe die Tabelle S. 358 in der III. Abhandlung über Absorption. —

[2]) Das Volum der Hohlräume beim Druck Null wurde abgeleitet aus der Menge Wasser, die das Gel verliert zwischen dem Druck des Umschlagspunktes und dem Druck Null (bei 15°) in Anbetracht, daß das Volum des Gels bei dieser Entwässerung sich nicht merkbar ändert. Das Volum beim Druck des gesättigten Wasserdampfes (12,7 mm bei 15°) wurde abgeleitet aus

Dieses Gel verliert das Absorptionsvermögen am schnellsten. Dagegen braucht das am meisten durch Alter usw. modifizierte Gel, z. B. Nr. 106, bei 15°:

8,9 mm	2,3 H_2O	55 %	65 %	1,9 Atmosph.

obgleich es ein schwächeres Absorptionsvermögen besitzt, eine längere und stärkere Erhitzung, bevor es aufhört Wasser zu absorbieren.

Jedoch wurden früher Unregelmäßigkeiten beobachtet. Bisweilen wurde der ganze Verlust bei demselben Gel durch Rotglühhitze schneller, bisweilen langsamer, bisweilen nicht erreicht, und es mußte eine kürzere oder längere Erhitzung im Ofen von W. Hempel angewandt werden, um das Absorptionsvermögen ganz aufzuheben. Es spielte also noch ein unbekannter Faktor mit.[1])

Zuerst wurde eine dünne Parzelle von Nr. 106 (also mit dem größten Hohlräumevolum und dem kleinsten Absorptionsvermögen) unter dem Mikroskop gemessen, jedesmal nach einer Erhitzung. Es hatte ein Gewicht von 0,4 mg (wasserfrei), eine Länge von ungefähr $1^1/_4$ mm und eine Breite von $\pm$ 0,7[5] mm, wenn es auf eine der beiden breitesten Flächen gelegt wurde. Drei Linien (1, 2, 3) auf der einen Fläche[2]), 2 Linien auf der anderen Fläche (4, 5), welche deutlich an aus- oder einspringenden kleinen Ecken erkennbar und jedesmal zurückzufinden waren, wurden gemessen.[3]) Es wurde erhalten:

(Tabelle siehe nächste Seite.)

Bei dieser Parzelle wurde also die größte Verkürzung ($\pm$ $^1/_4$) schon nach 5 Minuten Rotglut erhalten, und das Glühen bei einer höheren Temperatur war nicht nötig. Sie verlor die Durchsichtig-

---

der Menge Wasser, die das Gel bei der Wiederwässerung in gesättigtem Wasserdampf absorbiert. Diese Volume, die auch in den späteren Tabellen II, III, IV erwähnt werden, sind keine ganz genauen Zahlen für das ungeglühte Gel, weil die kleinen Zusammenziehungen und Ausdehnungen, die bei Verlust oder Aufnahme von Wasser stattfinden, noch unbekannt, und also vernachlässigt sind (siehe darüber Seite 469). Bei den geglühten Gelen werden diese kleinen Volumveränderungen gewiß noch viel kleiner oder verschwindend klein.

[1]) Darauf ist schon hingewiesen in der III. Abhandl., S. 349.

[2]) Zwei Linien in der Breite hatten eine Richtung rechtwinklig auf einer Linie in der Länge.

[3]) Die eine Linie in der Länge war rechtwinkelig auf der anderen in der Breite.

keit noch nicht nach 5 Minuten Rotglut, wohl aber nach längerem Glühen. Sie hatte ihre Form bewahrt, keine Fragmente waren abgespalten; nur waren die Ränder etwas gerändert worden.

Tabelle I.

	Länge in Hundertstel mm				
	1	2	3	4	5
Ursprünglich	125	85	75	145	96
Nach 5 Minuten **B.L.**[1])	102	74	64		
Nach 3 Stunden **B.L.**	95	68	59	111	70
Nach 1 Stunde **H.O.**[2])	95	66	58		
Nach 4 Stunden **H.O.**	95	66	58	111	70
Das Verhältnis zwischen der Länge vor und nach dem Glühen betrug **1:**	1 : 0,76	1 : 0,77	1 : 0,77	1 : 0,76	1 : 0,73

Die Dicke der Parzelle konnte nicht bestimmt werden. Da die Einschrumpfung jedoch in der Länge und der Breiterichtung die gleiche war, so kann man den Faktor 0,76 % auch für die dritte Abmessung annehmen. Das Volum der Parzelle, im Verhältnis zu dem ursprünglichen Volum, ist also geworden:

$$(0{,}76)^3 : 1 = 0{,}439 : 1.$$

Das spezifische Gewicht verhält sich also zu dem ursprünglichen wie $\frac{1}{0{,}439} : 1 = 2{,}28 : 1$.

Es ist ungefähr $2^1/_4$ mal größer geworden. Nun war früher das spezifische Gewicht annähernd bestimmt worden auf 0,91.[3]) Da $0{,}91 \times 2{,}28 = 2{,}07$ ist, so nähert sich dieser Wert dem spezifischen Gewicht der wasserfreien Kieselsäure (2,2). Man beachte, daß das Verhältnis nur 1 : 0,74 % betragen müßte, um die Zahl 2,2 für das spezifische Gewicht zu ergeben. Die Einschrumpfung durch Rotglühhitze

[1]) B.L. = Erhitzung mit einer gewöhnlichen Bunsenschen Lampe (Rotglut).

[2]) H.O. = Erhitzung in einem Ofen von Hempel, starke Rotglut.

[3]) Diese Zahl wurde abgeleitet sowohl aus der Messung einiger Stücke und deren Gewichte wie aus dem berechneten Volum der Hohlräume derselben Stücke bei dem Druck Null und deren Gewichte. Das Volum der Hohlräume wurde berechnet aus dem Wassergehalt im Umschlagspunkte. Die Zahl kann nur eine annähernde sein, weil die Messung und das berechnete Volum nur angenäherte Werte ergaben. (Siehe III. Abh., Tab. XIII, S. 368.)

war also groß genug, um das Verschwinden der Hohlräume ganz, oder fast ganz, anzunehmen.

Ein größeres Stück des Gels Nr. 106 (nach der Entwässerung bei 15° von der Zusammensetzung $SiO_2.0{,}14H_2O$, im Gewicht 332 mgr), welches ungefähr eine parallelepipedische Form besaß, wurde auf Papier gelegt und darauf der Umkreis gezeichnet, den es, auf zwei seiner Flächen gelegt, bedeckte.

Nach jeder Glühung wurde das Stück wieder mit der Zeichnung verglichen. Es ergab sich, daß bei diesem Stücke die Einschrumpfung nach $2^1/_2$ Stunden Dunkelrotglühhitze, und auch nach $1^1/_2$ Stunden Rotglühhitze noch gering war, während sie nach 3 Stunden im Hempelofen sehr deutlich und gleichmäßig nach allen Seiten hervortrat. Ein zweites kleineres Stück ergab die Einschrumpfung schon nach 4 Stunden Rotglühhitze, noch mehr aber nach 3 Stunden Hempelofen. Damit war die Einschrumpfung des Volums der Hohlräume bestätigt, in Übereinstimmung mit der Verringerung des Absorptionsvermögens, und mit der Zunahme des spezifischen Gewichtes wie später bestimmt wurde. (Siehe unten C, E und D auf Tabelle III.)

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes geschah im Pyknometer, jedesmal nach einer Glühung, nachdem erst bestimmt wurde, wieviel Wasser das geglühte Gel absorbierte, entweder durch Eintauchen in Wasser und nachheriges Abtrocknen mit Filtrierpapier, oder durch Behandeln mit gesättigtem Wasserdampf bei $\pm 15^0$. Die Erfahrung hatte mich früher gelehrt, und wurde auch jetzt bestätigt, daß nach beiden Methoden dieselbe Menge Wasser absorbiert wurde. Die erste Methode wurde bei den Stücken angewandt; die zweite in den Fällen, wo das Gel aus kleinen Körnern oder aus feinem Pulver bestand. Die Stücke ließen sich sehr gut abtrocknen, sie verloren nur sehr langsam an Gewicht, so daß die Wägung eine genaue war.

Aus dem Volum des absorbierten Wassers wurde das Volum der Hohlräume abgeleitet, so weit diese für Wasser zugänglich waren. Sie brauchen ja nicht verschwunden zu sein, wenn auch die absorbierte Menge Wasser geringer geworden ist, sondern sie können durch die eingetretene Undurchdringlichkeit der Wabenwände für Wasser abgeschlossen sein. Das spezifische Gewicht kann es ausweisen. Sind die Hohlräume durch Zusammenziehung des Gewebes verschwunden, so wird das spezifische Gewicht 2,2 betragen; bleiben sie teilweise bestehen und werden dabei undurchdringlich für Wasser, so wird das im Pyknometer bestimmte spez. Gew. niedriger sein, und zwar um so niedriger, je weniger solche Höhlen eingeschrumpft sind,

und je mehr davon überbleiben. Die Hohlräume dagegen, welche sich noch mit Wasser füllen, beeinflussen das im Pyknometer bestimmte spez. Gew. der Gelsubstanz nicht.[1])

Für die Bestimmung des spez. Gew. nahm ich von Nr. 107 Körnchen von ungefähr 0,25 mg im Durchschnitt. Die Glühungen wurden hintereinander mit derselben Menge ausgeführt.

Tabelle II.

Frisches Gel Nr. 107. Umschlagspunkt bei 4,9 mm und 1,55 H_2O. Mit Wasser gesättigt bei der Wiederwässerung SiO_2 1,75 H_2O.

	Vor dem Glühen	Nach einigen Minuten **B.L.**	Danach 12 Minuten **B.L.**	Danach 3 Stunden **B.L.**	Danach 3 Stunden **H.O.**
1	Gewicht d. Gels wasserfrei[2])	0,912 g	0,909 g	0,900[7] g	0,897 g	0,894 g
2	Zusammensetzung mit Wasser gesättigt[3])	$SiO_2 \cdot 1{,}75$	$SiO_2 \cdot 0{,}56H_2O$	$SiO_2 \cdot 0{,}46H_2O$	$SiO_2 \cdot 0{,}33H_2O$	$SiO_2 \cdot 0{,}00^7H_2O$
3	Volum der Hohlräume, die Wasser absorbieren[4])	40,1 %	24,4 %	22,8 %	17,7 %	0,0[2] %
4	Spez. Gew. im Pyknometer bestimmt	**2,3**	**2,1**[5]	**2,1**[6]	**2,1**[2]	**2,0**[4]
5	Spez. Gew. berechnet[5])	**1,2**	**1,6**[0]	**1,6**[6]	**1,7**[4]	**2,0**[3]

[1]) In den folgenden Tabellen ist also das spez. Gew. des Gels mit seinen leeren Räumen (die Zahlen in der horizontalen Spalte 5) unter der Annahme berechnet, daß ihr Volum dem Volum des nach jeder Glühung absorbierten Wassers entspricht.

Die Zusammenziehung oder Ausdehnungen des Gewebes, die dabei möglicherweise stattfinden können, sind jedenfalls verschwindend klein.

[2]) Nach der Entwässerung bei 15° und nach Abzug der kleinen Menge Wasser, die das Gel dann noch enthält.

[3]) Bei der Wiederwässerung des bei 15° entwässerten Gels.

[4]) Im Verhältnis zum ganzen Volum.

[5]) Das spez. Gew. des Gels mit den noch vorhandenen Hohlräumen.

Der Vergleich der Zahlen des spezifischen Gewichtes in der horizontalen Spalte 4, mit denen in 5 lehrt, daß bei diesem frisch entwässerten und einen niedrigen Umschlagspunkt besitzenden Gel, durch die Glühhitze nur allmählich, und namentlich bei der Hitze des H.O., eine kleine Menge der Hohlräume für den Zutritt von Wasser abgeschlossen wird. Denn das spez. Gew. im Piknometer sinkt von 2,2 auf $2,0^4$, indem zu gleicher Zeit das spez. Gew. des Gels mit seinen leeren Hohlräumen steigt von 1,2 auf $2,0^4$. Die Kontraktion der Hohlräume findet schon bei kurzem Glühen statt, bis auf die Hälfte ihres Volums; bei längerem Glühen auf ein Drittel; im H.O. wird das Absorptionsvermögen ganz aufgehoben.

Es ist wahrscheinlich, daß das Imbibitionsvermögen der wabenförmigen Zellenwände schon bei der ersten Glühung größtenteils aufgehoben wird, und das Wasser, welches danach absorbiert wird (0,55—0,46—0,33 H_2O auf 1 Mol. SiO_2), nur die Hohlräume ausfüllt.

Aus diesen Bestimmungen erhellt, daß das alte Gel (Nr. 106), welches größere Hohlräume hat als das frische Gel (Nr. 107), auch eine längere Glühhitze braucht; es kann jedoch auch durch Rotglühhitze so weit gebracht werden wie Nr. 107, falls keine Stücke, sondern feines Pulver geglüht wird. Die Tabelle IV, S. 468, macht das übersichtlich.

Tabelle III.

5 Jahre altes Gel Nr. 106. Umschlagspunkt bei 8,9 mm und 2,3 H_2O. Mit Wasser gesättigt 2,7 H_2O.

		A. Größere und kleinere Stücke	B. Feines Pulver		
		Vor dem Glühen	Nach einigen Minuten B.L.	Danach $4^1/_2$ Stunde B.L.	Danach 4 Stunden H.O.
1	Gewicht des Gels, wasserfrei	1,070 g	0,310 g	0,302 g	0,295 g
2	Zusammensetzung, mit Wasser gesättigt	$SiO_2 \cdot 2,7\ H_2O$	$SiO_2 \cdot 1,94 H_2O$	$SiO_2 \cdot 0,3\ H_2O$	SiO_2
3	Volum d. Hohlräume, die Wasser absorbieren	65 %	56 %	16 %	0 %
4	Spez. Gewicht im Piknometer	2,3	$2,1^9$	$2,1^0$	$2,1^8$
5	Spez. Gewicht berechnet	0,8	$0,9^6$	$1,7^2$	$2,1^8$

Fortsetzung der Tabelle III.

	C. Zwei Stücke			
	Nach 4 Stunden **B.L.**	Danach 4 Stunden **B.L.**	Danach 1 Stunde **H.O.**	Danach 3 Stunden **H.O.**
1 Gewicht des Gels, wasserfrei	0,596 g	0,582 g	$0{,}578^{7}$ g	$0{,}573^{7}$ g
2 Zusammensetzung, mit Wasser gesättigt	$SiO_2 \cdot 1{,}4^{2} H_2O$	$SiO_2 \cdot 1{,}3^{1} H_2O$	$SiO_2 \cdot 1{,}1^{5} H_2O$	$SiO_3 \cdot 0{,}5^{3} H_2O$
3 Volum der Hohlräume, die Wasser absorbieren	48^{8} %	47 %	43^{2} %	25^{5} %
4 Spez. Gewicht im Piknometer	$2{,}2^{0}$	$2{,}1^{95}$	$2{,}2^{0}$	$2{,}1^{5}$
5 Spez. Gewicht berechnet	$1{,}1^{2}$	$1{,}1^{6}$	$1{,}2^{4}$	$1{,}6^{5}$

	D. Ein Stück		E. Ein Stück		F. Viele kleinere Stücke
	Nach 3 Stunden **B.L.**	Danach 3 Stunden **H.O.**	Nach 4 Std. **B.L.** und 3 Std. **H.O.**	Danach 3 Stunden **H.O.**	Nach 7 Stunden **H.O.**
1 Gewichts des Gels, wasserfrei	0,271 g		0,332 g		$1{\cdot}118^{3}$ g
2 Zusammensetzung, mit Wasser gesättigt	$SiO_2 \cdot 0{,}58HO_2$	SiO_2	$SiO_2 \cdot 0{,}2^{3} H_2O$	SiO_2	$SiO_2 \cdot 0{,}15H_2O$
3 Volum der Hohlräume, dei Wasser absorbiert	27 %	0 %	12^{7} %	0 %	9 %
4 Spez. Gewicht im Piknometer		$2{,}2^{2}$	Dieses Stück wurde gemessen (Seite 463)		$2{,}1^{6}$
5 Spez. Gewicht berechnet		$2{,}2^{2}$			$1{,}9^{7}$

Tabelle IV.

	Vol. der Hohlräume, die noch Wasser absorbieren		Berechnetes spez. Gewicht	
	Nr. 107 Körnchen	Nr. 106 feines Pulver	Nr. 107	Nr. 106
Nach einigen Minuten **B.L.**	26—23 %	56 %	**1,6**[6]	**0,9**[6]
Nach 3 Stunden **B.L.** . . .	17[7] %		**1,7**[4]	
Nach 4½ Stunden **B.L.** . .		16[6] %		**1,7**[2]
Nach 3 Stunden **H.O.** . .	0 %		**2,0**[4]	
Nach 4 Stunden **H.O.** . .		0 %		**2,1**[8]

In den Stücken dagegen bestehen oder entstehen gewiß oft bei dem Glühen etwas weitere Räume oder Spalten, die erst durch die Hitze des **H.O.** verschwinden, oder die nach vielen Stunden nicht verschwinden, so daß Räume nachbleiben, die noch Wasser absorbieren. Auch kann es vorkommen, daß diese Spalten wegfallen, weil das Stück entlang dieser Spalten in kleinere Stückchen zerfällt.

Das letzte ist bei Nr. 106 beobachtet nach 6 Stunden **H.O.** (Stück E auf Tabelle III). Die folgende Tabelle macht das Verhalten der Stücke ersichtlich:

Tabelle V.

		Volum der Hohlräume, die noch Wasser absorbieren	Spez. Gewicht	
			Berechnet	Im Piknometer
Die zwei Stücke C. Tabelle III.	Nach 4 Stunden **B.L.**	48[8] %	**1,1**[2]	**2,2**
	Danach 4 Stdn. **B.L.**	47 %	**1,1**[6]	**2,2**
	Danach 1 Stunde **H.O.**	43 %	**1,2**[4]	**2,2**
	Danach 4 Stdn. **H.O.**	25 %	**1,6**[3]	**2,1**[5]
Ein Stück E. Tabelle III.	Nach 3 Stunden **H.O.**	12[7] %		
	Danach 3 Stdn. **H.O.**	0 %		
Viele kleinere Stücke F. Tabelle III.	Nach 7 Stunden **H.O.**	9 %	**1,9**[7]	**2,1**[6]
Ein anderes Stück (D Tabelle III) ergab schon:				
Nach 3 Stunden . . .	**H.O.**	0%	**2,2**	**2,2**

Bei dem Gel Nr. 106 zeigt sich die Abschließung von Hohlräumen zweifelhaft oder nur in geringem Maße, wie die Zahlen in der letzten Spalte von Tabelle V ergeben.

Obgleich die alten und modifizierten Gele (mit höherem Umschlagspunkte) ein schwächeres Absorptionsvermögen besitzen, und ihre wabenförmigen Zellenwände also das Imbibitionsvermögen leichter verlieren als das frische Gel mit niedrigem Umschlagspunkte, so behalten die erstgenannten Gele doch länger die Eigenschaft, nach wiederholter Glühung Wasser zu absorbieren oder einzusaugen; besonders wenn diese Gele nicht feingerieben oder in kleine Körnchen verteilt sind, sondern in Stücken auftreten. Diese Eigenschaft ist dem zufälligen Bestehen und Entstehen von Hohlräumen größerer Weite oder von Spalten zuzuschreiben.

Damit scheint mir die schon früher beobachtete Unregelmäßigkeit in der Dauer und in der Stärke der Erhitzung, welche das Aufheben des Absorptionsvermögens bedingen, befriedigend erklärt zu sein.

1	2	3	4	5	6	7	8
	Menge	Spez. Gewicht der Gelsubstanz (bestimmt im Piknometer)	Spez. Gew. des wasserfreien Gels (berechn. aus d. Zahlen in der Spalte 3 u. d. Wassergehalt im Umschlagspunkte 0)	Spez. Gew. des wasserfreien Gels (berechn. aus d. Zahlen in der Spalte 3 u. d. Wassergehalt im Punkte O_2)	Wassergehalt im Punkte O^0 (über Schwefelsäure)	Wassergehalt im Punkte O (Umschlagspunkt)	Wassergehalt im Punkte O_2 (mit Wasser gesättigt)
	Gramm				Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2		
Nr. 107	0,299 0,696	**2,30**[6] **2,31**[3]	**1,11**	**1,05**	0,24	1,5[5]	1,7[5]
Nr. 105 mit schwächerem Absorptionsvermögen	0,898 1,045	**2,25**[4] **2,27**[5]	**0,96**	**0,86**	0,16	+ 2,0	2,4
Nr. 106 mit noch schwächerem Absorptionsvermögen	1,072 0,472	**2,29**[1] **2,30**[1]	**0,90**	**0,80**	0,13	2,3	2,7

Die Punkte O, O_0, O_2 beziehen sich auf die Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven (vgl. obige Abhandl. über Absorption III).

Es fällt auf, daß das spezifische Gewicht der Gelsubstanz, bevor sie geglüht ist, höher ist als 2,2. Ich habe darum noch ein drittes Hydrogel (Nr. 105) darauf untersucht. Dieses war 6 Monate alt, entwässert und hatte einen Umschlagspunkt bei 7,9 mm Druck und $\pm 2H_2O$ Gehalt. Die Bestimmungen wurden mit großer Sorge so genau wie möglich, und wiederholt gemacht. Die zweite Dezimale ist bis auf ± 1 genau, wenn der Einfluß der benutzten Menge, der sehr kleinen Temperaturänderungen bei der Operation usw. in Rechnung gezogen wird.

Wie sind die Zahlen der 3. Spalte zu erklären?

Das spezifische Gewicht der Gelsubstanz, welche die Zellen oder Wabenwände bildet, wurde ungefähr gefunden zu 2,3. Nach dem Glühen, und selbst nach längerem und stärkerem Glühen, ergab sich das spezifische Gewicht der Gelsubstanz im Piknometer (und also in Wasser getaucht) = 2,2, unabhängig davon, ob die Hohlräume noch bestanden oder nur teilweise, oder gar nicht mehr. Es läßt sich also vor der Hand nichts anderes annehmen, als eine kleine Einschrumpfung der Zellen- oder Wabenwände infolge der Absorption von Wasser, welche stattfindet, wenn das entwässerte Gel in den Piknometer gebracht wird und die Hohlräume sich mit Wasser füllen.[1]) Schon früher wurde beobachtet, daß das entwässerte Gel unter Wärmeentwickelung Wasser absorbiert. Sodann hat Rodewald[2]) im Jahre 1897 entdeckt, daß schwefelsäuretrockenes Amylum sich zusammenzieht, wenn es Wasser (31 %) absorbiert, und sich wieder ausdehnt, wenn es dieses Wasser verliert. Aus einer höchst genauen Versuchsreihe leitet er ab, daß lufttrockenes Amylum über Schwefelsäure 16,33% Gewichtsabnahme erleidet, wobei das Volum 7,3% zunimmt.

Ich stelle mir den Gang der Erscheinung bei der Kieselsäure auf ähnliche Weise vor. Wenn das Gel den Umschlag im Punkte O erfahren hat, und danach weiter entwässert wird bis zum Punkte O_0 (bei 15° über konz. Schwefelsäure), dann findet allmählich eine kleine Ausdehnung der Wabenwände statt, und bei Wiederwässerung eine entsprechende Zusammenziehung, die jedoch zu klein ist, um vom unbewaffneten Auge beobachtet zu werden. Außerdem muß eine kleine Aufquellung des Gels stattfinden, nachdem es wieder so viel Wasser absorbiert hat als es im Umschlagspunkte besaß.[3]) Denn

[1]) Hierauf habe ich schon aufmerksam gemacht in: III. Abhandl., S. 338.

[2]) Zeitschr. phys. Chem. 24, 193.

[3]) Gleichgültig, ob es bei der ersten Entwässerung diesen Punkt erreicht oder nach Entwässerung, Wiederwässerung bis zum zweitenmal.

wenn es diesen Gehalt erreicht hat, kann es aus gesättigtem Wasserdampf, oder aus flüssigem Wasser noch mehr Wasser absorbieren — wie die Vergleichung der Zahlen in den Spalten 7 und 8 lehrt — nämlich 0,2—0,4 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2. Dafür muß Raum geschaffen werden, und so quillt das ganze Stück etwas auf.[1])

Diese Beobachtungen weisen aufs neue darauf hin, daß man zwischen dem im Gewebe eindringenden Wasser, und dem die Raumhöhle erfüllenden Wasser unterscheiden muß. Wenn das Gel bei 15° bis zum Punkte O_0 entwässert ist (wobei die Gelsubstanz sich etwas ausgedehnt hat), und danach mit Wasserdampf behandelt wird, so absorbiert das Gewebe erst mit großer Kraft Wasser und bildet damit eine feste Lösung (es zieht sich dabei etwas zusammen). Darauf füllen sich die Hohlräume allmählich mit Wasser, indem die absorbierende Kraft ebenso allmählich abnimmt, je nachdem mehr absorbiert ist. Das ganze Volum quillt dabei im geringen Maße auf.

Ist das Gel bei 100° entwässert, so hat das Gewebe sein Absorptionsvermögen noch sehr wenig oder fast nicht verloren.

Ist jedoch das Gel geglüht, dann wird 1. keine Erhöhung des spezifischen Gewichtes (über 2,2) mehr beobachtet; 2. wenn länger und stärker geglüht wird, nimmt das Absorptionsvermögen ab. Das beweist, daß die Gewebewände nur wenig oder gar kein Wasser mehr absorbieren, und daß nur die Hohlräume, so lange sie noch bestehen, Wasser absorbieren[2]) und sich damit füllen.

Aus dieser Untersuchung folgt:

1. Das spezifische Gewicht der Substanz, welche im Hydrogel der Kieselsäure die Wände des Gewebes bildet, nachdem der Umschlag im Punkte O der Entwässerungskurve stattgefunden hat, übersteigt die Zahl 2,2 (ungefähr 2,5—3,0). Dies entspricht höchstwahrscheinlich einer Zusammenziehung der Substanz, wenn sie mit Wasser gesättigt wird.

2. Das spezifische Gewicht dieser Substanz beträgt 2,2, nachdem das Gel geglüht ist. Sie zieht sich also nicht mehr zusammen, wenn sie mit Wasser gesättigt wird. Nur die Hohlräume füllen sich.

---

[1]) Bei den umkehrbaren Gelen, wie Gelatine, Agar usw., quillt das entwässerte und zusammengeschrumpfte Gel, wenn es in Wasser gestellt wird, wieder zum ursprünglichen Volum auf.

[2]) Sie nehmen aus gesättigtem Wasserdampf ebensoviel Wasser auf, als sie enthalten, wenn sie in Wasser untergetaucht werden.

3. Durch das Glühen wird das Absorptionsvermögen der Gewebesubstanz, wodurch es mit Wasser eine feste Lösung bildet, allmählich aufgehoben. Außerdem zieht sich das ganze Gewebe derart zusammen, daß die Hohlräume allmählich verschwinden; dabei wird das Absorptionsvermögen, durch welches diese Hohlen Wasserdampf anziehen, zu gleicher Zeit allmählich aufgehoben. In gewissen Fällen können wahrscheinlich Hohlräume in geringer Menge zeitlich bestehen bleiben und durch die undurchdringlich gewordenen Wände des Gewebes vom Zutritt des Wassers abgeschlossen werden.

Die Struktur des Gewebes ändert sich, nach den Beobachtungen von O. Bütschli, durch die Glühhitze derart, wie auf Seite 466 beschrieben ist.

M. Absorptionsverbindungen von Hydrogelen, falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können.[1] (Die Absorption. VIII)

Einleitung.

In allen denjenigen Fällen, wo Absorption von Gasen und flüssigen Stoffen oder von Stoffen aus Lösungen (Säuren, Basen, Salzen, Farbstoffen usw.) stattfinden in anorganischen Geweben wie in den Hydrogelen (Alkoholgelen, Essigsäuregelen usw.), in pflanzlichen und tierischen Geweben, in porösen amorphen Stoffen (wie Kohle usw.) und anderen amorphen Stoffen (wie Kaolin usw.)[2], in allen diesen Fällen habe ich diese Verbindungen „Absorptionsverbindungen" genannt und dieselben unterschieden von chemischen Verbindungen, die nach einfachen Äquivalentverhältnissen zusammengesetzt sind und kristallinisch auftreten können.[3] Ich habe dabei auseinandergesetzt, warum eine Absorptionsverbindung keine homogene Zusammensetzung hat und also keiner chemischen Formel entsprechen kann, indem die an der absorbierenden Oberfläche (im Gewebe oder im porösen Maschwerk) zunächstliegende Schicht (Gas, Flüssigkeit oder Lösung) am stärksten gebunden ist und also unter dem größten Druck steht. Ist eine Substanz in Lösung absorbiert, dann hat diese absorbierte Lösung im allgemeinen die größte Konzentration. Die darauffolgenden Schichten der absorbierten Substanz (Gase, Flüssigkeit oder

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 36, 380 (1903).

[2]) Ich zählte hierzu auch die amorphen Komplexe, die oft als kolloide Niederschläge entstehen, wie von Schwefel mit Tellur, Selen und dergleichen; und die Komplexe, welche entstehen, wenn kolloide Niederschlage andere Stoffe, die in der Lösung sind, mitschleppen, welche sich schwer auswaschen lassen.

[3]) s. oben Die Absorptionsverbindungen. S. 81 u. ff. und Die Absorption von Stoffen aus Lösungen. S. 406 u. ff.

Lösung) sind kontinuierlich schwächer gebunden, so daß die äußerste Grenzschicht im Gleichgewicht steht mit dem umgebenden Gase oder mit der umgebenden Flüssigkeit. Falls eine Lösung oder eine in der umgebenden Lösung anwesende Substanz (Säure, Base, Salz, Farbstoff usw.) absorbiert ist, so ist die Konzentration dieser äußersten Grenzschicht im allgemeinen die niedrigste.

Als Kriterien einer „Absorptionsverbindung" habe ich angenommen:

1. Die absorbierten Mengen stehen in keinem Äquivalentverhältnis zu den absorbierenden Mengen.

2. Die Zusammensetzung variiert mit der Struktur der absorbierenden Substanz und mit allen Modifikationen, welche diese letztere durch die Art ihrer Bereitung, durch Alter (zeitliche molekulare Umsetzungen), Erhitzung, Einwirkung von anderen Stoffen usw. bleibend erfährt.

3. Die Zusammensetzung variiert mit der Temperatur.

4. Ebenso mit der Konzentration der umgebenden Dampfphase, oder mit der Konzentration der Lösung, im Falle Stoffe aus einer Lösung absorbiert werden; und zwar derart, daß der Absorptionsfaktor k in der Formel $\frac{C''}{C'} = F(k)$[1]) keine Konstante ist, sondern von der Konzentration der Lösung abhängig ist nach einer uns unbekannten Funktion. C'' nimmt im allgemeinen viel schwächer zu als C'.

5. Die Geschwindigkeit, womit die Bildung einer Absorptionsverbindung stattfindet, nimmt kontinuierlich ab, je nachdem mehr absorbiert ist und die Absorption sich dem Gleichgewichtszustand nähert — im Einklang mit der abnehmenden Absorptionskraft. Das Umgekehrte gilt für die Zersetzung einer Absorptionsverbindung.

Beim Studium der Absorptionsverbindungen ist weiter zu beachten, daß die chemische Natur des absorbierenden und des absorbierten Stoffes, die Art der Lösungsflüssigkeit und der Zustand der Molekülen in der Lösung auf die Absorption größeren oder kleineren Einfluß haben.[2])

---

[1]) C'' = Konzentration des absorbierenden Körpers an absorbierter Substanz.
C' = Konzentration des Gases (oder Dampfes) oder der Flüssigkeit an gelöster Substanz.
F = unbekannte Funktion.

[2]) Siehe: Die Absorption von Stoffen aus Lösungen, S. 423 u. ff.

In verschiedenen früheren Abhandlungen habe ich einige Absorptionsversuche mitgeteilt: 1. von Wasser durch verschiedene Gele, und 2. von Säuren, Basen, Salzen aus ihren Lösungen durch dieselben (Hydrogele von SiO_2, MnO_2, SnO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 usw.); die Gele wurden angewandt, nachdem sie eben trocken geworden waren. Ich wünsche jetzt einige Absorptionsversuche mitzuteilen, 1. bei denen das Hydrosol durch die zu absorbierende Substanz selbst koaguliert und also zum Hydrogel wird[1]), 2. bei denen die gebildete Absorptionsverbindung nachher übergehen kann in eine Lösung oder 3. in eine wahre chemische Verbindung.[2])

Ich wählte dazu 1. das Hydrosol von Fe_2O_3 und Barytlösung, 2. dasselbe Hydrosol mit einer Säure, 3. das Hydrosol von SiO_2 mit Barytlösung.

I. Die Bereitung und Zusammensetzung des Sols.

Das Fe_2O_3-Hydrogel wurde aus Fe_2Cl_6aq[3]) wiederholt durch Dialyse bereitet. Ich wählte das Chlorid und nicht das Nitrat, weil sich kleine Mengen rückständiger Salzsäure im Sol besser bestimmen lassen als Salpetersäure. Nach 2—3 Wochen wurde die Dialyse unterbrochen, weil dieselbe fast nicht mehr fortschritt. Dabei wurde wieder beobachtet, was mir seit mehreren Jahren bekannt war, daß bei der Dialyse im Sol noch immer Reste der fortgeführten Substanz (Säure, Base, Salz) zurückbleiben — in diesem Falle HCl —, während die äußere Flüssigkeit im Dialysator nicht mehr merkbar auf dieselbe reagiert.[4])

Von einer chemischen Verbindung der Fe_2O_3-Solteilchen mit HCl[5]) ist natürlich keine Rede. Das Fe_2Cl_6 existiert in Lösungen nur

---

[1]) Dieser Fall ist noch nicht untersucht, wie ich in der VI. Abhandlung Die Absorption von Stoffen aus Lösungen, S. 406 u. ff. schon bemerkte.

[2]) Obgleich es meine Absicht war, diese Untersuchungen noch weiter fortzuführen, geben die Publikationen der Herren Jordis und Kanter in Zeitschr. f. anorgan. Chem. mir Veranlassung, die Ergebnisse derselben schon jetzt mitzuteilen. Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure und der Silikate (Z. anorg. Chem. 34, 455; 35, 17; 36, 148 [1903]).

[3]) $Fe_2Cl_6.aq$ ist die Notation für: eine wässerige Lösung des Salzes.

[4]) E. Jordis und E. H. Kanter haben das auch bemerkt.

[5]) Wenn ich mich nicht darin irre, scheinen Jordis und Kanter chemische Verbindungen dabei anzunehmen.

dann, wenn dieselbe konzentriert genug ist. Bei der Verdünnung wird das Salz hydrolysiert und es bestehen Fe_2O_3 und HCl getrennt in Lösung, und zwar derartig, daß sie im Wasser noch einen gewissen Einfluß aufeinander ausüben, wodurch das Fe_2O_3 gelöst bleibt.

Es ist hier also viel mehr von einer lösenden Kraft der verdünnten Salzsäure, als von einer chemischen Verbindung des Eisenoxyds mit Salzsäure die Rede. Sie bilden einen flüssigen Komplex in unbestimmten Verhältnissen, analog den Absorptionsverbindungen im flüssig-festen oder im festen Zustande. Es ist bekannt, wie das Hydrogel von Fe_2O_3 sich in allerlei Verhältnissen in eine Lösung von Fe_2Cl_6 kolloid löst.

Bei genügender Verdünnung und durch die Zeit trennen sich die Fe_2O_3-Mol. mehr und mehr von der HCl-Mol. und aggregieren sich so weit, daß Solteilchen und nach längerer Zeit Gelteilchen entstehen. Am Ende ist ein kolloider Niederschlag von Eisenoxyd auf dem Boden des Gefäßes entstanden unter einer Lösung von Salzsäure.

Wenn eine Lösung von Fe_2Cl_6 dialysiert wird und ein Rest HCl hartnäckig in den entstandenen Solteilchen zurückbleibt, so scheint mir das eine Erscheinung, die bei dieser und allen dergleichen Bereitungen von Hydrosolen zu erwarten war. Die Solteilchen sind schon kleine Aggregate von Fe_2O_3 im flüssigen Zustande, mit viel Wasser absorptiv gebunden, Aggregate, welche durch die Anziehung der übrigen Wasserteilchen nicht weiter zusammenfließen können. Diese Aggregate müssen die Salzsäure oder sonstige in Lösung anwesende Substanzen absorbieren können, wie es zutage tritt, wenn die Aggregate zu größeren zusammenflocken und allmählich (kontinuierlich) vom flüssigen in einen flüssig-festen Zustand als Gel übergegangen sind.[1]) Je weniger HCl nun absorbiert ist, desto stärker ist es gebunden. Wenn also durch die Diffusion mehr und mehr Salzsäure fortgeführt ist, so bieten die Solteilchen einen zunehmend größeren Widerstand gegen die Wegführung der noch restierenden und absorbierten Säureteilchen. Das Reinwerden der Solteilchen schreitet also immer langsamer fort. Gleiches muß bei allen Bereitungen von Hydro- und anderen Solen durch Dialyse stattfinden. Die größere oder geringere Reinheit der Sols muß auch von Einfluß sein auf seine Eigenschaften; es ist doch bekannt genug, wie sehr kleine Mengen absorbierter Säuren, Basen, Salze die Eigenschaften der Sole und der Gele

[1]) Siehe meine II. Abhandlung: Die Bildung der Gele und ihre Struktur, S. 302—323.

beeinflussen und modifizieren. Namentlich bei den organischen Kolloiden muß das der Fall sein.

Das SiO_2-Sol wurde aus Wasserglaslösung, mit Salzsäure übersättigt, durch Dialyse bereitet. Die restierende Menge Salzsäure in den Solteilchen war geringer als bei dem Fe_2O_3-Sol[1]). Wie oben gesagt, betrachte ich sie nicht als chemisch mit dem SiO_2 verbunden, sondern absorptiv an den Solteilchen festgelegt. Für Sole gilt also dasselbe wie für Gele. Die zuerst absorbierte Menge einer Substanz (Säuren, Basen, Salze, Farbstoffe) oder die letzten Reste[2]) halten die Kolloidteilchen am stärksten gebunden, so daß sie den größten Widerstand gegen Erhitzung oder Auswaschen oder Dialysieren bieten. Das Hydrogel von Kieselsäure hält viel Wasser absorbiert, doch verliert es dasselbe größtenteils über Schwefelsäure; der letzte Rest von $\pm$0,1 Mol. kann erst bei höher und höher steigender Temperatur ausgetrieben werden. Ist Salzsäure im Gewebe des SiO_2-Hydrogels absorbiert, dann werden auch von diesem die letzten Reste bei höheren, eventuell sehr hohen Temperaturen ausgetrieben. Man bedenke dabei, daß das Gewebe porös geworden ist, nachdem die größte Menge Wasser ausgetrieben ist, und daß bei der starken Erhitzung die Poren allmählich sich zusammenziehen und die Wände derselben undurchdringlich[3]) werden können. Auch bei dem Schwefelsäuregel von SiO_2 werden die letzten Mengen absorbierter Schwefelsäure erst bei sehr hohen Temperaturen ausgetrieben, wie schon Graham gelehrt hat.

Wie groß der Einfluß der kleinen Mengen absorbierter Säure oder Base auf die Eigenschaften des SiO_2-Sols sind, davon haben E. H. Jordis und E. H. Kanter wieder die folgenden neuen Beweise gegeben. Das Sol kann um so weniger Konzentration durch Erhitzung ertragen ohne zu koagulieren, je reiner es ist, d. h. je weniger es Säure oder Alkali absorbiert hält. Umgekehrt kann ein Tropfen Säure oder Alkali wieder eine größere Konzentration gestatten. Aus dem möglichst reinen Sol kann die SiO_2 sich anders abscheiden (z. B. bei der Konzentration durch Eindampfen), als wenn es noch eine kleine Menge Base oder

---

[1]) Die Menge war klein genug, um sie bei den Berechnungen der Absorption zu vernachlässigen.

[2]) In umgekehrten Falle gilt das, wenn aus einem Kolloid, das viel absorbiert hat, die absorbierte Substanz wieder durch Erhitzung oder durch Auswaschen entfernt wird, und Reste darin zurückbleiben.

[3]) Siehe VII. Abhandlung über „Absorption". Die Einwirkung der Hitze auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure, S. 457—471.

Säure absorbiert enthält. Die Solteilchen können sich unter Umständen wieder so disaggregieren, daß sie durch die Dialysatorwand diffundieren.

Ohne Zweifel kann ein Kolloid im Solzustande ebenso wie im Gelzustande noch allerlei Modifikationen erfahren, wodurch seine Eigenschaften sich ändern, durch die Zeit, durch Verdünnung, durch Einwirkung von fremden Substanzen, durch Erhitzung usw., welche Ursachen Änderungen in den Molekularkräften hervorbringen, die zwischen den Flüssigkeitsmolekülen (oder Molen) mit den Sol-Molekularaggregaten wirken, bis ein neuer Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Für Sole und Gele von SiO_2, Fe_2O_3, SnO_2 habe ich früher verschiedene Beispiele davon beschrieben, wie z. B., daß SnO_2 im Solzustande sich mit der Zeit modifiziert[1]).

Die Beobachtungen von F. Kohlrausch über das elektrische Leitungsvermögen einer Lösung von kieselsaurem Alkali sind dann auch nach meiner Ansicht in diesem Sinne zu deuten. Bei einer konzentrierten Lösung müssen noch Moleküle von Natriumsilikat bestehen. Bei Verdünnung muß allmählich Trennung in Natron und Kieselsäure stattfinden, wobei das Natron die Kieselsäure noch in wahrer Lösung hält. Das elektrische Leitungsvermögen wird dadurch größer. Darum leitet eine verdünnte Lösung von Natriumsilikat besser als Natronsalze mit starken Säuren. Durch größere Verdünnung und durch die Zeit trennen sich Natron und Kieselsäure noch weiter, und nimmt die letztere den Solzustand an. Je freier das Natron wird, desto mehr nimmt das elektrische Leitungsvermögen zu, indem die SiO_2-Solteilchen kein Leitungsvermögen mehr besitzen.

---

[1]) So zersetzt sich $SnCl_4$, wenn es in Wasser kommt, unter großer Wärmeentwicklung, doch bleibt es in Lösung. Das entstandene Zinnoxyd ist in der Salzsäure gelöst als ein hydrolysiertes salzsaures Zinnoxyd. Das Zinnoxyd ist also nicht im Äquivalentverhältnis mit der Salzsäure chemisch verbunden, sondern wird im unbestimmten Verhältnis gelöst gehalten (wie oben vom Eisenoxyd gesagt ist). Durch die Zeit trennt sich das Zinnoxyd allmählich aus diesem Band, indem es modifiziert wird, und geht in Solteilchen von SnO_2 über, welche jedoch unzweifelhaft etwas Säure in ihrem Gewebe absorbiert halten. Diese können durch verschiedene Koagulationsmittel in ein Hydrogel übergehen. Mit der Zeit modifizieren sich die Solteilchen noch weiter und zeigen nach dem Gelatinieren (spontan oder durch eine kleine Menge Schwefelsäure oder schwefelsaures Salz oder andere Mittel) andere Eigenschaften als vorher. Dieses mehr oder weniger modifizierte Hydrogel wird gewöhnlich Metazinnsäure genannt. (Siehe Recueil d. Trav. Chim. des PaysBas J. M. v. B. Le hydrogel de l'acide stannique et de l'acide metastannique. S. 87—106.)

Bei allen diesen Erscheinungen muß der Zeitfaktor beachtet werden, der früher oft vernachlässigt wurde. Je länger die Lösung gestanden hat[1]), je mehr Solteilchen (oder je mehr Solteilchen in einem stärker aggregierten Zustand) sich abgeschieden haben, um so länger dauert es, bis sie mit einer kleinen Menge zugefügtem Natron wieder ins Gleichgewicht gekommen sind, wobei die Solteilchen wieder in wahre Lösung übergehen; von Äquivalentverhältnissen kann dabei nicht die Rede sein. Wenn die Natronmenge groß genug ist, können wieder Moleküle von Natriumsilikat entstehen. Die Temperatur (wie Kohlrausch fand) muß natürlich auf diese Erscheinungen von großem Einfluß sein.

So werden auch, wenn in einer verdünnten Sollösung Gelteilchen abgeschieden sind, diese durch eine kleine Menge Alkali in den Solzustand zurückgeführt (peptisiert)[2]), und zwar viel schneller, als wenn das Gel durch Austrocknen, durch die Zeit oder durch andere Ursachen in seiner Struktur oder in seinem physischen Zustand modifiziert (mehr und stärker aggregiert usw.) wird.

II. Das Fe_2O_3-Hydrosol und Barytlösung.

Eine kleine Menge Baryt genügte, um das Fe_2O_3 vollständig als Hydrogel abzuscheiden[3]). Bei den drei Versuchsreihen auf Tab. Ia wurden die Flaschen, worin das Sol mit der Barytlösung unter Schütteln gemischt wurde, nach einem Tage analysiert und dabei oft geschüttelt. Bei den Versuchen auf Tab. Ib wurde sogleich nach der Mischung abfiltriert. Ich benutzte Hydrosole von drei Bereitungen[4]).

---

[1]) Kohlrausch fand, daß es lange dauerte, bevor das El. Leit.-Verm. konstant wurde, wenn eine konzentrierte Lösung verdünnt oder wenn eine Menge Natron zu einer verdünnten Lösung gefügt wurde.

[2]) Die kleine Menge Alkali wirkt wie ein Ferment. Es besteht also kein Äquivalentverhältnis zwischen dem peptisierenden Alkali und der peptisierten Kieselsäure. Bei Zinnoxyd kann man dasselbe beobachten.

[3]) Die kleinste Menge, die zur Abscheidung genügte, habe ich nicht bestimmt. Dergleichen Versuche sind schon oft gemacht. (Siehe VI. Abhandl. S. 419). Diese Zahlen haben übrigens keinen absoluten Wert, denn das Zusammenflocken durchläuft allerhand Stadien und findet allmählich statt; es ist also auch von der Zeit abhängig.

[4]) Bei diesen Versuchen, wie auch bei allen folgenden, wurde alles gewogen: die Mengen des Sols ($\vdash$ 20 g), der Barytlösung (von einer Stärke von 0,144 mg Moleküle $Ba(OH)^2$ im Gramm), und der vom Gel abfiltrierten Lösung. Der Baryt im Filtrat wurde nach Abscheidung des Eisenoxyds oder der Kieselsäure als $BaSO_4$ bestimmt.

Tabelle Ia.

Folge-Nr. der Versuche	Ursprünglich anwesend auf 1 Mol. Fe_2O_3		Endlösung		Absorbiert	
		Mol. $Ba(OH)^2$	In 100 g Wasser gelöst mg-Molek. $Ba(OH)^2$	mg Molek. $BaCl_2$ in der ganzen Endlös. gelöst	Durch 1 Mol. Fe_2O_3 absorb. Mol. $Ba(OH)^2$	mg-Mol. $BaCl_2$ absorb. im ganzen Hydrogel
I	Sol I enthaltend 0,03 mg-Mol. im g-Lösung	0,11	Spur	0,01 Mol. $BaCl_2$	0,1	0,01 Mol. $BaCl_2$
II		0,25	0,22		0,16	
III		0,7	1,20		0,24	
IV		1,0	2,16		0,29[5]	
V		1,1	2,27	+	0,31	+
VI	Sol II enthalt. 0,05 mg-Mol. im g-Lösung	0,19	0,22	0,02[8]	0,12[5]	0,02[7]
VII		0,33	0,55	0,02[2]	0,17	0,02[7]
VIII		1,1	2,66	0,02[2]	0,27	0,02[6]
IX	Sol III enthalt. 0,07 mg-Mol. im g-Lösung	0,25	0,37	0,07[5]	0,12[5]	0,03[4]
X		0,54	1,66	0,07[8]	0,16	0,03[4]
XI		0,61	1,95	0,07[8]	0,18	0,02[6] nach 3 Tg.
XII		0,96	3,2	0,08	0,22	0,02[9]
XIII		1,0	3,1	0,08[3]	0,21	0,03 nach 3 Tg.

Tabelle Ib.

XIV	Sol III	0,29	0,75	0,04[7]	0,09	0,05[5]
XV		0,60[5]	2,13	0,06	0,14	0,04[4]
XVI		1,05	3,83	0,05	0,17[5]	0,05[2]

Aus diesen Versuchen läßt sich folgern:

1. In dem aus Hydrosol durch Baryt gebildeten Hydrogel wird Baryt absorbiert. Um Gleichgewicht zu erhalten, braucht es einige Zeit, wie die Vergleichung der Versuche XIV, XV, XVI (Tab. Ib) mit den Versuchen IX, XI, XIII (Tab. Ia) lehrt; die drei ersten stimmen bzw. mit den drei letzten überein, in betreff der angewandten Mengen Sol und Barytlösung; die drei ersten sind sogleich, die drei letzten nach einem Tage abfiltriert.

Abfiltriert	Versuch	Endlösung: 100 g Wasser enthalten mg-Mol. $Ba(OH)^2$	Absorbiert: durch 1 Mol. Fe_2O_3 Mol. $Ba(OH)^2$	Versuch	Endlösung: 100 g Wasser enthalten mg-Mol. $Ba(OH)_2$	Absorbiert: durch 1 Mol. Fe_2O_3 Mol. $Ba(OH)^2$
Sogleich	XIV	0,75	0,09	XV	2,13	0,14
Nach 1—3 Tg.	IX	0,37	0,12[5]	XI	1,95	0,18
		— 0,38	+ 0,03[5]		— 0,18	+ 0,04

Abfiltriert	Versuch	Endlösung: 100 g Wasser enthalten mg-Mol. $Ba(OH)^2$	Absorbiert: durch 1 Mol. Fe^2O_3 Mol. $Ba(OH)^2$
Sogleich	XVI	3,83	0,17[5]
Nach 1—3 Tagen	XIII	3,1	0,21
		— 0,73	+ 0,03[5]

Bei allen hat noch in 1—3 Tagen eine kleine Zunahme der Absorption stattgefunden. Man muß jedoch bedenken, daß es noch nicht ausgemacht ist, ob diese Zunahme einer bis zum Gleichgewicht fortschreitenden Absorption aus der Lösung entspricht oder ob sie einer langsamen Modifikation im Hydrogelgewebe zuzuschreiben ist. Es ist doch bekannt, wie das Hydrogel von Fe_2O_3 unter Wasser eine sekundäre Modifikation erfährt.

2. Die absorbierten Mengen waren etwas verschieden nach dem Zustande der Solteilchen, insofern diese von einer verschiedenen Bereitung waren, wodurch die kolloide Lösung mehr oder weniger konzentriert und rein war. Sol III, das viel trüber und auch konzentrierter war als I und II, hatte ein merkbar kleineres Absorptionsvermögen.

3. Die absorbierten Mengen nehmen mit der Konzentration der Endlösung in der Weise zu, daß die letztere viel stärker zunimmt, als die Konzentration des Hydrogels an absorbiertem Baryt. Erst steigt die Absorption sehr stark, wird jedoch bald schwächer und schwächer bei einer gleichen Zunahme der Endlösungskonzentration[1]). Wenn wir wieder dieselbe Bedeutung an C″ und C′ geben wie oben

[1]) Siehe die Tab. I. Die Versuche I, II, VI u. IX zeigen, wie stark die Absorption im Anfange (also für die zuerst absorbierte Menge) bei schwachen Endlösungen ist, denn indem die Absorption steigt von 0—0,16 (Sol I) oder 0,12[5] (Sol II), steigt die Konzentration der Endlösung von 0—0,22. Nachher nimmt die Konzentration der Endlösung fortwährend viel stärker zu als die entsprechende Absorption:

	Indem die Absorption steigt	Steigt die Konz. der Endlösung
Sol I	von 0,16—0,31 = 2 mal	von 0,22—2,27 = 10 mal
Sol II	von 0,12[5]—0,27 = 2,2 mal	von 0,22—2,66 = 12 mal
Sol III	von 0,12[6]—0,21 = 1,8 mal	von 0,72—3,5 = 5 mal

(S. 474) und mit den zueinandergehörigen Werten davon eine Kurve graphisch konstruieren, so bekommt die Kurve eine ähnliche Form, wie früher für Absorptionskurven mitgeteilt ist[1]).

Die oben erwähnten Absorptionsgesetze (S. 474) für die Absorption von Stoffen aus Lösungen durch Hydrogele haben sich also für den Fe_2O_3-Hydrogel, aus dem Hydrosol durch Baryt koaguliert, und Barytlösung bestätigt.

4. Auch $BaCl_2$ wurde absorbiert.

Die Menge rückständiger Salzsäure, welche den Solteilchen (im Sol I, II, III) noch anhing, wurde dazu genau bestimmt. Diese Säure wird natürlich bei den Versuchen durch den Baryt gesättigt. Davon ist bei der Berechnung der beiden Endkonzentrationen an Baryt genau Rechnung gehalten. Auch wurde der Chlorgehalt (Spalte 4 in Tab. Ia und Ib) in der vom Gel abfiltrierten Flüssigkeit bestimmt, und aus dieser Zahl und dem Chlorgehalt der angewandten Menge Sol wurde abgeleitet, daß ein Teil des $BaCl_2$ im Gel absorbiert worden ist (Spalte 6). Die Menge absorbiertes $BaCl_2$ war in den Versuchen I—VIII etwas zu klein, um daraus sichere Schlüsse abzuleiten. Bei den Versuchen mit Sol III, wo die Menge HCl größer war (0,075 Mol. Cl_2 auf 1 Mol. Fe_2O_3), tut sich eine merkwürdige Erscheinung hervor, wie die folgende Berechnung lehrt.

Da die absoluten Mengen Hydrogel und Flüssigkeit bei den Versuchen wenig differierten, können wir die absoluten Mengen gelöstes und absorbiertes $BaCl_2$ miteinander vergleichen[2]):

Nach der Mischung wurde abfiltriert	mg-Mol. $BaCl_2$		Im Mittel nach den Versuchen
	In Lösung	Absorbiert	
Sogleich	0,05[2]	0,05	XIV, XV, XVI
Nach 1 Tag	0,07[7]	0,03[2]	IX, X, XII
Nach 3 Tagen	0:08	0,02[3]	XI, XIII

Es ergibt sich also deutlich, daß bei der Koagulierung des Gels ebensoviel $BaCl_2$ absorbiert wird als gelöst bleibt, und daß nachher die absorbierte Menge abnimmt und die gelöste Menge entsprechend zunimmt; ein Teil des absorbierten $BaCl_2$ diffundiert also in die Lösung

[1]) Siehe S. 423, 433 u. 398.

[2]) Die Bestimmungen wurden mit großer Genauigkeit gemacht. Da 0,01 mg-Mol. AgCl 1,4 mg beträgt, so sind die obigen Zahlen wenigstens genau bis auf 0,01 At. Cl = 0,005 Mol. Cl_2.

zurück. Indessen diffundiert eine größere Menge $Ba(OH)^2$ aus der Lösung in das Hydrogel und wird absorbiert, wie oben mitgeteilt ist[1]).

III. Hydrosol von Fe_2O_3 mit starken Säuren.

Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, scheiden sogleich ein Hydrogel ab; eine geringe Menge davon ist genügend. Dabei wird Säure absorbiert. Doch löst sich das Hydrogel wieder mit der Zeit, und um so geschwinder, je größer die Endstärke der Säure ist. Als ein Gemisch von Fe_2O_3-Hydrosol und so viel Säure, daß die Lösung 0,2 mg Molekül im Gramm enthielt und genügend war, um mit dem Fe_2O_3 ein normales Salz zu bilden, sich selbst ruhig überlassen wurde, hatte Salzsäure das Gel nach einigen Tagen wieder gelöst; Salpetersäure nach ungefähr der doppelten Zeit, Schwefelsäure noch etwas langsamer. Es findet also von Anfang an eine umgekehrte Wirkung statt, wodurch eine Lösung des Gels stattfindet.

Für die folgenden Versuche wurde Schwefelsäure benutzt. Aus der Lösung verschwand merkbar Schwefelsäure (siehe Tabelle II). Wenn man bedenkt, daß im allgemeinen Säuren und Basen ebensogut wie Salze durch die Gele absorbiert werden und

[1]) Die Zunahme der Absorption an Baryt ist größer als die Abnahme der Absorption an $BaCl_2$, und entspricht also einer äquivalenten Substitution nicht. Z. B. in den miteinander vergleichbaren Versuchen XIV und IX gibt die Berechnung:

Versuch	Abfiltriert	Absol. Menge $BaCl_2$	Absolute Menge $Ba(OH)^2$	
		Absorbiert mg-Mol	In Lösung mg-Mol	Absorbiert mg-Mol
XIV	Sogleich	0,05[5]	0,16[1]	0,12[2]
IX	Nach 1 Tag	0,03[4]	0,08[1]	0,18[3]
		0,02[1] Abnahme	0,08 Abnahme	0,06[6] Zunahme

Also ist die Zunahme des absorbierten $Ba(OH)^2$ dreimal größer als die Abnahme des absorbierten $BaCl_2$. Die zwei anderen Versuchspaare (XV, X, XI und XVI, XII, XIII) ergeben eine noch größere Differenz. Ich will darum nicht behaupten, daß der Baryt durch seine Konzentration, welche in der Lösung größer ist als die des Chlorbaryums, keinen Einfluß auf das absorbierte Chlorbaryum ausgeübt hat, um es zu substituieren. Über die Substitution der in Hydrogels absorbierten Stoffen (Säuren, Bases, Salze, Farbstoffen) durch andere Stoffen derselben Art, mit oder ohne äquivalente Auswechslung, siehe VI. Abhandlung S. 440—443.

das Fe_2O_3-Hydrogel Basen und Salze absorbiert, so ist auch hier anzunehmen, daß eine, wenn auch nicht große Menge Schwefelsäure in unbestimmten Verhältnissen absorbiert wird, welche von der Konzentration der Endlösung abhängig ist, und daß kein basisches Salz in einem Äquivalentverhältnis gebildet wird. Es kommt jedoch nicht so deutlich ans Licht, daß mehr Säure absorbiert wird, je nachdem die Endlösung konzentrierter ist, weil die umgekehrte Wirkung (die Lösung des Hydrogels) sogleich anfängt. Wenn die Lösung sogleich nach der Gelbildung oder nach kurzer Zeit analysiert wurde, war noch wenig Fe_2O_3 in Lösung gekommen, bei stärkeren Lösungen etwas mehr. Nach einem Tage war die gelöste Menge Fe_2O_3 um so mehr vermehrt, je stärker die Endlösung war.

Tabelle II.

Ursprünglich anwesend auf 1 Mol. Fe_2O_3 Mol. SO_2	Folge-Nr. der Versuche	Endlösung in 100 g Wasser gelöst mg-Mol. SO_3	Absorbiert durch 1 Mol. Fe_2O_3 absorbiert Mol. SO_3	% gelöst vom Eisenoxyd
		Sogleich nach der Mischung.		
0,17	I	0,58	0,08[6]	0,4
0,33	II	1,61	0,07[4]	0,6
0,7	III	3,3	0,1	0,5
1,11	IV	6,7	0,09	0,7
1,09	V	6,7	0,08	0,5
		Nach 3 Stunden.		
1,5	VI	8,8	0,17[5]	2,6
		Nach 2 Stunden.		
3,12	VII	17,6	0,14	3,2
		Nach 1 Tage.		
0,17	VIII	0,4	0,07[5]	0,5
0,32	IX	1,6	0,06	1,8
1,13	X	3,8	0,08[5]	1,4
0,58	XI	3,4[5]	0,08	3,4
		Nach 2 Tagen.		
3,10	XII	17,6	0,00	25,1

Die Zahlen dieser Tabelle lassen sich in der Weise erklären, 1. daß auch diese Absorption einige Zeit erheischt, wie die Versuche IV und VI erweisen; 2. daß die Absorption von der Stärke der Endlösung

abhängt, jedoch wieder abnimmt, indem das Gel sich allmählich löst. Diese Lösung findet um so mehr und um so geschwinder statt, je größer die Konzentration der Lösung an Säure ist. Z. B.: Die Absorption in den Versuchen VI und VII ist wenig verschieden; die Lösung wurde bald analysiert; obgleich nun die Endstärke in VII die doppelte war als in VI und also die Absorption in VII höher zu erwarten war, so hat doch die größere Konzentration an Schwefelsäure in VII mehr Fe_2O_3 in Lösung gebracht und der Absorption stärker entgegengewirkt. Die Versuche VII und XII hatten gleiche Anfangs- und Endstärke der Lösung und dieselbe Menge Fe_2O_3, jedoch ist die Absorption, welche bei VII nach zwei Stunden 0,14 mg-Mol. (auf 1 Mol. Fe_2O_3) betrug, bei XII nach zwei Tagen null geworden, und 25 % des Eisenoxyds hatte sich gelöst. Das Absorptionsvermögen des restierenden Hydrogels war also aufgehoben.

Das gelöste Eisenoxyd ist als Salz in Lösung, oder, wenn die Lösung verdünnt ist, teilweise hydrolysiert. Im ersteren Fall bestehen Ferri- und Sulfat-Ionen in der Lösung. Insofern es hydrolysiert ist, befinden sich Salzsäure (also H- und Cl-Ionen) und Eisenoxyd in Lösung. Sie wird wohl getrennt in Base und Säure, aber das Eisenoxyd wird noch durch die Säure in Lösung gehalten[1]); es ist noch nicht in den Solzustand zurückgekehrt. Inzwischen modifiziert sich der Molekularzustand der Gelteilchen, und zwar um so geschwinder, je größer die Konzentration der Säure ist; sie disaggregieren sich derart, daß sie ihr Absorptionsvermögen fast ganz verlieren und dabei zum Lösen geeigneter werden[2]). Bleibende Gleichgewichte zwischen umkehrbaren Wirkungen kann man hier wohl nicht erwarten, da das Hydrogel in seinem Molekularzustande fortwährend Modifikationen erleiden kann, wie ich solche bei Eisenoxyd, das unter Wasser verkehrt, früher konstatiert habe.

---

[1]) Siehe oben S. 475.

[2]) Das Umgekehrte findet hier also statt wie bei der Dialyse. Bei diesem Prozeß werden die Moleküle des gelösten Salzes erst hydrolysiert und wird dann allmählich die Säure (oder die Base) durch die Wand fortfortgeführt infolge der Diffusion. Der zweite Stoff (z. B. Fe_2O_3, SiO_2 oder SnO_2) nimmt allmählich den Solzustand an und hält dabei noch lange Zeit einen kleinen Teil der Säure oder der Base absorbiert fest. Bei gewissen Substanzen können Salzteilchen während der Dialyse noch lange Zeit bestehen bleiben und indessen durch die Wand diffundieren, wie bei der Dialyse von Aluminiumsalzen (Sulfat, Nitrat oder Chlorür) zu beobachten ist.

IV. Hydrosol von SiO_2 und Barytlösung.

Eine sehr geringe Menge Baryt bringt das Sol zum Gelatinieren. Das Gel schließt eine große Menge Wasser ein und bildet also ein sehr voluminöses Gel. In diesem Gel wird sogleich Baryt absorbiert.

Kali und Natron haben dieselbe Wirkung, jedoch fängt das Gel sogleich an, sich zu lösen. Bei Kali ist selbst die Gelbildung nur eben zu beobachten und bald verschwunden.

Im Gel von Baryt ist keine kristallinische Bildung zu sehen, auch nicht nach längerer Zeit, wenn die absorbierte Menge unter 0,5 Mol. auf 1 Mol. SiO_2 bleibt. Ist mehr absorbiert, dann bilden sich allmählich Kristalle von Baryumsilikat, die sich an der Glaswand absetzen, um so geschwinder und um so mehr, je nachdem die absorbierte Menge Baryt sich 1 Mol. nähert. Wird das Gel mit einem Übermaß von Baryt geschüttelt, so geht das Gel in kurzer Zeit in den kristallinischen Zustand über. Es bilden sich kleine, gutgebildete Kristalle von Baryumsilikat. Von der Mutterlauge durch Waschen mit reinem Wasser befreit und an kohlensäurefreier Luft getrocknet (bei 15°), ergab die Analyse:

		Mol.	Mol.
je nachdem man BaO oder $SiO_2 = 1$ stellt:	SiO_2	0,95	1
	BaO	1	1,015
	H_2O	5,9	6,0
eine zweite Wasserbestimmung der Kristalle einer zweiten Bereitung:	H_2O	5,95	

Also: $BaSiO_3 . 6\,H_2O$[1]).

Das noch feuchte Salz wurde bei 15° auf einem Uhrgläschen in einer dünnen Schicht ausgebreitet und verschiedenen Dampfdrucken ausgesetzt[2]). Es bekam in kurzer Zeit unter einem Dampfdruck von 9 mm die obige Zusammensetzung $BaSiO_3 . 6\,H_2O$. Es kann also an der Luft trocken werden und die richtige Zusammensetzung erhalten,

[1]) 2,08 g Substanz ergaben:

48,1³ % BaO = 3,13⁷ Mol.
18,5⁶ „ SiO_2 = 3,09⁴ „
33,3² „ H_2O = 18,50 „

Diese Analyse, wie auch einige Bestimmungen der Tab. V und VI verdanke ich Herrn E. A. Klobbie, dem ich hier meinen besten Dank ausspreche.

[2]) Nach der seit vielen Jahren von mir befolgten Methode: „Über Schwefelsäure verschiedener Verdünnung".

wenn nur die Kohlensäure ferngehalten wird. Denn Kohlensäure kann zersetzend auf feuchtes Bariumsilikat einwirken. In gesättigtem Wasserdampf, also bei 12,7 mm, nahm es langsam Wasser auf (in einer Woche noch nicht 1 Mol.); es verlor jedoch dieses Wasser wieder unter 12,2 mm. Unter einem Dampfdruck von 7, 5, 3, 1,5, jedesmal während eines Tages (von 24 Stunden), verlor es jedesmal eine sehr geringe Menge, zusammen noch nicht 0,1 Mol. H_2O. Über konz. Schwefelsäure verlor es in einem Tage eine Menge von 0,7 Mol. H_2O, und nach einer längeren Zeit von vielen Tagen so viel, daß der Wassergehalt schließlich auf 1,4 Mol. H_2O stehen blieb. Bei 100° wurde innerhalb einer kurzen Zeit das Hydrat mit 1 Mol. Wasser erhalten, $BaSiO_3 . H_2O$[1]).

Es bestätigt sich hier wieder, daß eine chemische Verbindung mit Wasser, ein Hydrat im kristallinischen Zustande in seinem Wassergehalt nicht kontinuierlich von dem äußeren Dampfdruck abhängig ist (wie die Hydrogele oder andere amorphe wasserhaltige Stoffe), sondern mit Sprüngen. Das Hydrat $6\,H_2O$ kann also zwischen zwei Dampfdrucken bestehen; der höchste Druck liegt etwa zwischen 12^7 und 12^2 mm, der niedrigste ungefähr bei 7 mm oder noch niedriger[2]).

Erst bei höheren Temperaturen, über 100°, konnte das letzte Mol. Wasser allmählich ausgetrieben werden. Weil das Salz bei 100° amorph geworden ist, wird der weitere Entwässerungsgang wohl nicht nach dem Gesetze der kristallinischen Hydrate stattfinden[3].)

Das Salz, welches über Schwefelsäure bei 15° bis 2,5 Mol. H_2O entwässert war und noch nach längerer Zeit noch 1,4 Mol. H_2O enthielt, war amorph geworden. Es nahm in gesättigtem Wasserdampf wieder Wasser auf, welches es jedoch bei einem Dampfdruck von 9 mm teilweise wieder verliert; jedoch diese Versuchsreihe ist noch nicht abgeschlossen.

Das Salz $BaSiO_3 . 6\,H_2O$ ist in Wasser etwas löslich:

---

[1]) Welche andere Hydrate bestehen können, und welche Silikate von Baryum in anderen Verhältnissen als $1\,SiO_2$ auf $1\,BaO$, wird jetzt von Jordis und Kanter untersucht.

[2]) Eine nähere Untersuchung muß klarlegen, ob der geringe Wasserverlust zwischen 7 und 1,5 mm schon einer Zersetzung des Hydrats bei 15° oder möglicherweise einer Erhöhung seiner Dampfspannung durch kleine Temperaturwechsel oder anderen kleinen Ursachen zugeschrieben werden muß.

[3]) Siehe III. Abh. Die Umsetzung von kristallinischen Hydraten in amorphe Substanzen. S. 350—352 u.

	mg Mol. $Ba(OH)^2$	mg Mol. SiO_2
100 g Wasser lösten	0,47	0,6
	0,51[6]	0,45
	0,53[6]	0,59
im Mittel	0,51	0,55

Also lösten 100 g Wasser 0,53 mg Mol. $BaSiO_3 . 6 H_2O$[1]). Die Lösung reagiert stark alkalisch, und wir können annehmen, daß das gelöste Salz hydrolysiert ist.

In einigen Reihen von Versuchen wurde die Absorption bestimmt: sogleich nach der Gelbildung, nach einigen Stunden, nach einem Tage, nach 1 oder 2, 3 Wochen, nach 2 Jahren. Wenn nicht sogleich nach der Mischung abfiltriert war, wurden die Flaschen genügend geschüttelt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich erstens, daß bei schwachen Lösungen, welche ursprünglich nur 0,1 Mol. Baryt oder noch weniger auf 1 Mol. SiO_2 enthalten, die Menge Baryt, welche in Lösung bleibt, geringer ist, als der Löslichkeit von Bariumsilikat entspricht (0,53 mg Mol. in 100 g Wasser), indem doch Kieselsäure genug in Lösung bleibt. Da nun die anwesende Menge Baryt reichlich genügte, um so viel Bariumsilikat in Lösung zu halten, als dessen Löslichkeit entspricht, so erhellt es, daß der Baryt größtenteils im Gel absorbiert wird, der Lösungskraft des Wassers entgegen.

Tabelle III.

Ursprüngliches Verhältnis zwischen SiO_2 u. $Ba(OH)^2$ in Molek	In 100 g Endlösung gelöst	
	mg-Mol $Ba(OH)^2$	mg-Mol SiO_2
1 : 0,06	0,13	0,55
1 : 0,07[5]	0,17	0,20
1 : 0,11	0,22	0,72

Sind die Endlösungen konzentrierter, dann wird das Sol noch vollständiger koaguliert, denn in diesem Falle bleibt anfänglich noch weniger SiO_2 gelöst, als der Löslichkeit von Baryumsilikat entspricht (also unter 0,5), obgleich mehr Baryt in Lösung ist. Jedoch geht nach einiger Zeit wieder mehr SiO_2 in die Lösung und der Gehalt steigt über die Löslichkeitszahl des Baryumsilikats hinaus (bis zu 0,22). Schließlich wird er konstant (= 0,7), gleichgültig ob sich Kri-

[1]) In Gewichtsteilen: 0,17 $BaSiO_3 . 6 H_2O$ löslich in 100 Wasser bei 15°.

stalle von Baryumsilikat abgesetzt haben oder nicht. Das alles ergibt sich aus der Tab. IV. Wo in dieser und in den Tab. IV—VI zwei oder mehr Zahlen in derselben Spalte unter einer Folgenummer angegeben sind, entsprechen diese ebenso vielen Versuchen. Auch die meisten Bestimmungen, wobei nach verschiedenen Zeiten analysiert wurde, gehören besonderen Versuchen an.

Tabelle IV.

Folge-Nr. der Versuche	Ursprünglich anwesend auf 1 Mol. SiO_2: Mol. $Ba(OH)_2$	Gehalt der Endlösung an SiO_2 mg-Mol. SiO_2 in 100 g Wasser: Sogleich nach der Mischung	Nach 3 Stdn.	Nach 1 Tage	Nach 1 Woche	Nach 2 Woch.	Nach 3 Woch.	Nach 2 Jahren
I	0,06			0,55				
II	0,07[5]			0,50				
III	0,11	0,77		0,72	0,27			0,77
IV	0,2	1,0		0,88	1,0			0,77
V	0,3	0,39		1,0				
VI	0,4	0,33	0,44	0,66 0,72	0,84			
VII	0,5[2]—0,5[5]	0,60	0,28	0,7	0,88	1,1	1,2	
VIII	0,6				0,83			0,75[1])
IX	0,7			0,28				0,67[1])
X	0,7—1,0				0,66 0,72[1])			

Aus diesen Versuchen läßt sich kein Verhältnis zwischen dem Gehalt an Baryt und an Kieselsäure in der Endlösung ableiten. Ob viel oder wenig Baryt in Lösung ist, die Menge Kieselsäure wird schließlich dieselbe.

In der folgenden Tabelle V sind die durch 1 Mol. SiO_2 absorbierten Mengen Barytmoleküle angegeben und in der Tabelle VI die Konzentrationen der zugehörigen Endlösungen[2]). Die Versuche sind geordnet nach dem ursprünglichen Verhältnis von BaO auf 1 Mol. SiO_2; die Mengen Kieselsäure waren ungefähr dieselben, die Mengen Wasser (Sol und Barytlösung zusammen) differierten nicht viel; jedoch kommt es bei der Absorption schließlich nur auf die beiden Endkonzentrationen an, die erreicht werden: nämlich auf den Gehalt des

[1]) Bei diesen Versuchen haben sich Kristalle von Baryumsilikat an der Wand der Flasche abgesetzt.

[2]) Die Versuche mit den Folgenummern I—X in der Tabelle IV sind dieselben wie in den Tabellen V und VI.

Hydrogels an absorbiertem Baryt und auf den Gehalt der filtrierten Flüssigkeit an gelöstem Baryt.

Tabelle V.

Folge-Nr. d. Versuche	Ursprünglich anwesend auf 1 Mol. SiO_2: Mol. $Ba(OH)^2$	Absorbiert durch 1 Mol. SiO_2: Mol. $Ba(OH)^2$ Sogleich nach der Mischung	Nach 3 Stdn.	Nach 1 Tage	Nach 1 Woche	Nach 2 Woch.	Nach 3 Woch.	Nach 2 Jahren
I	0,06			0,05[2] 0,05[4]				
II	0,07[5]			0,06				
III	0,11	0,08		0,1				0,09[5]
IV	0,21	0,14		0,20	0,19			0,2
V	0,3	0,18[5]		0,27				
VI	0,4	0,20	0,25	0,32 0,30	0,37			
VII	0,52—0,55	0,19	0,32[1])	0,46 0,46[2]) 0,47 0,49	0,50	0,51	0,55	
VIII	0,6				6,56			0,57[2]
IX	0,7	0,20			0,57			0,62[2]
X	0,7—1,0				0,70[2] 0,77[2] 0,95[2]			

(Siehe Tabelle VI, S. 493.)

Aus diesen Zahlen meine ich, daß folgt:

1. Sogleich bei der Gelbildung wird Baryt im Gelgewebe absorbiert. Die Absorption nimmt noch einige Zeit zu, so daß bei stärkeren Lösungen das Gleichgewicht nach einem oder mehr Tagen in Abhängigkeit von der Konzentration erreicht wird. Die Konzentration der Lösung nimmt also noch einige Zeit ab, wonach die beiden Konzentrationen eine Grenze erreichen, welche für die stärkeren Lösungen beträgt: $\pm$ 0,55 Mol. $Ba(OH)^2$ auf 1 Mol. SiO_2 für die Absorption, $\pm$ 1,7—1,2 mg Mol. $Ba(OH)^2$ in 100 g Wasser für die Lösung.

2. Je verdünnter die Lösung, je schneller und verhältnismäßig mehr wird absorbiert, in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Ge-

[1]) Nach einigen Stunden mehr { 0,30 / 0,36

[2]) Kristalle von Baryumsilikat gebildet, wodurch diese Absorptionszahlen alle zu hoch sind. In VIII waren einige Kristalle gebildet, in IX noch mehr.

Tabelle VI.

Folge-Nr. der Versuche	Ursprünglich anwesend auf 1 Mol. SiO_2 Mol. $Ba(OH)_2$	Gehalt der Lösung an mg-Mol. $Ba(OH)_2$ in 100 g Wasser						
		Sogleich nach der Mischung	Nach 3 Stdn.	Nach 1 Tage	Nach 1 Woche	Nach 2 Woch.	Nach 3 Woch.	Nach 2 Jahren
I	0,06			0,12 0,15				
II	0,07[5]			0,17				
III	0,11	0,38			0,22			0,22
IV	0,21	0,44		0,36	0,39			0,36
V	0,3	1,5		0,70				
VI	0,4	2,6	1,66	1,11 1,08	0,78			
VII	0,52—0,55	3,5	2,33[1])	1,11 1,38 1,05 1,11	0,67	0,55	0,50	
VIII	0,6				1,39			1,0[2]
IX	0,7	5,5			1,77			1,1[2]
X	0,7—1,0				1,7—1,4[2])			

setz der Absorption, daß die Absorptionskraft für kleine Mengen sehr stark ist und abnimmt, je mehr schon absorbiert ist.

3. Auch bei diesen Absorptionserscheinungen bestätigt es sich, daß eine Zunahme der Konzentration des Gels an absorbierter Substanz eine viel stärkere Zunahme der Konzentration der Lösung erheischt. Für verdünntere Endlösungen erhellt dies schon bald, für die konzentrierteren erst nach einem oder mehreren Tagen, wie die folgende Tabelle erläutert:

(Siehe Tabelle VII, S. 492.)

Wenn die Absorption und dementsprechend auch die Konzentration der Endlösung die oben erwähnte Grenze erreicht oder diese überschritten hat, dann werden je nachdem Kristalle von Baryumsilikat nach kürzerer oder längerer Zeit aus der Flüssigkeit abgesetzt, wie die Versuche VIII (nach 2 Jahren), IX (nach 2 Jahren) und X (nach einer Woche) auf den Tabellen V und VI angeben. Ist soviel Baryt in der Lösung, daß diese Grenze noch weiter überschritten werden kann, dann entstehen schon innerhalb einer Woche Kristalle.

[1]) Nach einigen Stunden { 2,0 / 1,9[5]

[2]) Kristalle aus der Lösung abgesetzt.

Tabelle VII.

	Nach 1 Tage: mg-Mol. $Ba(OH)^2$								
Absorbiert durch 1 mg-Mol SiO_2	0,05[3]	0,06	0,1	0,21	0,27	0,31	0,46		
Gelöst in 100 g Endlösung	0,13[5]	0,17		0,36	0,7	1,1	1,2		
	Nach 1 Woche: mg-Mol. $Ba(OH)^2$								
Absorbiert durch 1 mg-Mol. SiO_2			0,1	0,19		0,37	0,50	0,56	0,57[5]
Gelöst in 100 g Endlösung			0,22	0,39		0,78	0,67	1,39	1,77

Ist ursprünglich ein Übermaß von Baryt da, dann setzt sich das erst entstandene Hydrogel bald in kristallinisches Baryumsilikat, also in eine chemische Verbindung, gänzlich um, $BaO . SiO_2\ 6\,H_2O$.

Wie diese Umsetzung geschieht, kann ich nicht näher erläutern, nämlich ob die Gelteilchen, wenn die Absorption über 0,5 Mol. gestiegen ist, sich unmittelbar umsetzen oder ob die Kristalle aus der Lösung entstehen. Ich beobachtete bei den Versuchen VIII und IX eine Absetzung der Kristalle an der Glaswand. In dem Gel selbst beobachtete ich noch keine Kristalle. Beachtenswert ist es auch, daß die Lösung zuerst reicher wird an Baryt und Kieselsäure, als der Löslichkeit des Baryumsilikats $BaSiO_3 . 6\,H_2O$ entspricht. Doch ist eine weitere Untersuchung des Prozesses geboten.

Die Niederschläge, welche entstehen, wenn Lösungen von alkal. Erd- oder Metallsalzen mit einer Alkalisilikat-Lösung gemischt werden, sind kolloid. Die Zusammensetzung derselben muß noch näher untersucht werden. Wie alle Hydrogele absorbieren sie aus der Lösung eine bedeutende Menge des entstandenen Alkalisalzes, welches sich schwer auswaschen läßt.

Anhang.

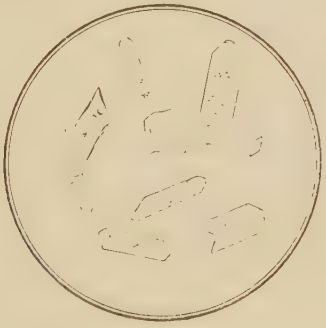
Notiz über die Kristallform von $BaSiO_3 \cdot 6\,H_2O$.

Von F. M. Jaeger.[1])

Mit 1 Figur im Text.

Die auf S. 486 erwähnten Kriställchen des Baryumsilikats gehören dem Rhombischen System an, und zwar ist die zugehörige Symmetrie diejenige der rhombisch-bipyramiden Klasse. Der Habitus der 5—120 μμ messenden, farblosen Kristalle ist täflig, nach {001} wobei die Blättchen öfters nach der Makrodiagonale in die Länge gezogen, und mit parallelogrammatischem oder hexa- oder oktogonalem Umriß begrenzt erscheinen. Die sehr durchsichtigen Kriställchen sind in vielen Fällen zu ungesetzmäßig verwachsenen Gruppen vereinigt; daneben finden sich aber zahlreiche einzelne Individuen.

Die beobachteten Formen sind: c = {001}; a = {100}; m = {110}; q = {011}; vielleicht, aber nur sehr untergeordnet, b = {010}.



$BaSiO_3 + 6\,H_2O$.

Die nach sorgfältiger Zentrierung des Mikroskoptisches gemessenen Winkel waren bei den einzelnen Kristallen sehr konstant; als Mittelwert für die um $\pm 10'$ schwankenden Werte wurde gefunden:

---

[1]) Herr Dr. Jaeger hat auf meine Bitte die mikroskopische Kristallbestimmung für mich unternommen, wofür ich ihm hier meinen besten Dank sage.

	Gemessen	Berechne
m : a = (110) : (100) =	55° 50′	—
m : m = (110) : (110) =	68° 3′	68° 20′
m : b = (110) : (010) =	34° 17′	34° 10′

Daraus ergibt sich:

$$\breve{a} : \bar{b} = 1{,}022 : 1$$

während das Verhältnis der c-Achse zu b infolge der winzigen Größe der Kriställchen nicht bestimmt werden konnte.

Die Kristalle spalten nach {110}, {100} und {011}.

Die Doppelbrechung ist ziemlich schwach; die Auslöschungsrichtungen auf {001} sind normal zur Kante a : c orientiert.

Die mit dieser Kante parallele Hauptschwingungsrichtung ist die Richtung der kleineren Ätherelastizität; die Lage der optischen Achsenebene war, selbst mit Öl-Immersion (n = 1,55), nicht gut bestimmbar; es bleibt zweifelhaft, ob 001 die Achsenebene oder dieselbe $\perp$ zur zweiten Mittellinie ist.

Ich möchte hier zum Vergleich die Parameter des wasserfreien Enstatits anführen ($MgSiO_3$). Hier ist das Verhältnis a : b = 1,031 : 1, wenn man, — was in bezug auf eine Vergleichung mit den monoklinen Pyroxenen immerhin notwendig ist — die schärferen Prismenwinkel nach vorne stellt.

Da man erwarten darf, daß $BaSiO_3$ und $MgSiO_3$ fast dieselben Parameter zeigen werden, so scheint der Eintritt des Wassermolekelgitters in das Gitter des Silikats eine nur geringe Abstandsänderung der Moleküle in den Richtungen a und b zu bewirken. Es wäre von Interesse, nachzuforschen, inwieweit diese Wassermoleküle über Schwefelsäure oder durch Erwärmen aus dem Gerüst der Silikatmoleküle ausgetrieben werden könnten, und in welcher Weise sich dabei dieser Wasserverlust optisch kundgeben würde.

N. Über den Unterschied zwischen Hydraten und Hydrogelen und die Modifikation der Hydrogele (Zirkonsäure und Metazirkonsäure).[1] (Die Absorption. IX)

Vor einiger Zeit habe ich die Wahrscheinlichkeit betont[2]), daß die durch Rudolf Ruer bereitete und beschriebene Metazirkonsäure, welche er als ein Isomeres der Zirkonsäure betrachtet, kein Isomeres im gewöhnlichen Sinne ist, sondern eine Modifikation der Zirkonsäure im kolloiden Zustande (Hydrogel). Nach dieser Ansicht muß das Hydrogel von ZrO_2 eine ununterbrochene Reihe von Modifikationen bilden können, welche sämtlich zur Metazirkonsäure gehören; anders gesagt: die Metazirkonsäure ist Zirkonsäure-Hydrogel in einem weniger oder mehr fortgeschrittenen Stadium der Modifikation. Dasselbe habe ich früher bei Zinnsäure und Metazinnsäure gefunden[3]), und ist später durch L. Vignon und vor kurzem durch Biron[4]) bestätigt worden.

Diese Änderung der Modifikation kann die Zirkonsäure erfahren im Zustande von Sol, von Gel, und auch in wässeriger Salzlösung, weil diese hydrolysiert sind. Es ist nun die Frage:

Entsteht durch die Modifikation ein Gemisch von zwei bestimmten chemischen Verbindungen, welche eine konstante Zusammensetzung haben und einer chemischen Formel entsprechen (z. B. ZrO_2H_2O und $3\,ZrO_2 . 2\,H_2O$), und wovon die erste beim fortschreitenden Prozesse abnimmt, indem die zweite zunimmt, so daß schließlich alle Zirkonsäure ZrO_2H_2O in Metazirkonsäure umgesetzt wäre — oder: erhält jedes Teilchen Zirkonsäure (Hydrosol- oder Hydrogel) während des Prozesses eine Reihe Modifikationen, so daß die chemische Zusam-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 125 (1906).

[2]) Z. anorg. Chem. 45, 83 (1905)?

[3]) Recueil Trav. chim. Pays-Bas 7, 87 (1888); vergl. auch Abschn. A dieses Buches.

[4]) Chem. Centrbl. I, 142 (1905).

mensetzung sich fortwährend ändert, und in keinem Stadium des Prozesses einer chemischen Formel entspricht?

Bei einer hydrolysierten Salzlösung kann auch die umgekehrte Wirkung stattfinden, weil die freigewordene Säure wieder einige modifizierte Teilchen in Zirkonsäure zurückverwandelt; in diesem Falle können nicht in jedem Augenblick alle Teilchen im selben Stadium der Modifikation sich befinden.

Es kam mir darum erwünscht vor, die Zusammensetzung des Hydrogels von ZrO_2 in verschiedenen Stadien der Modifikation, unter verschiedenen Dampfdrucken und bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, und dabei nachzuspüren, ob sich dabei auch ein chemisches Hydrat von konstanter Zusammensetzung bildet. Die Hydrosole und Hydrogele sind ja, meiner Ansicht nach, keine chemischen Verbindungen mit Wasser (Hydrate), sondern Absorptionsverbindungen[1]), die von Dampfdruck und Temperatur kontinuierlich abhängig sind. Auch bleibt es die Frage, ob ein Kolloid, ein Hydrogel eines Oxyds oder eines Hydroxyds einem Hydrat gleichzusetzen ist, wie ich immer bezweifelt habe.

Die Beantwortung dieser Fragen hängt zusammen mit unseren Ansichten über den Unterschied zwischen wahren Hydraten und Hydrogelen, im allgemeinen zwischen chemischen Verbindungen und Absorptionsverbindungen. Es sei mir erlaubt auf diesen Unterschied bei dieser Gelegenheit noch einmal zurückzukommen, obgleich obige Fragen durch die folgende Untersuchung noch nicht ganz erledigt sind.

I. Die Zirkonsäure.

Die frisch bereitete Lösung von Zirkonkarbonat in Salzsäure wurde mit Ammoniak im Übermaß versetzt und der Niederschlag mit viel Wasser durch dekantieren ausgewaschen. Nach dem Abtropfen des Gels auf einem Filter enthielt dieser ~ 150 Mol. H_2O (95 %) und nach dem Trocknen an der Luft noch ~ 6 Mol. H_2O (47 %).

Die Zusammensetzung des Gels bei der Entwässerung, Wiederwässerung und Wiederentwässerung (~ 15°) unter verschiedenen Dampfdrucken fand ich wie folgt:

(Siehe Tabelle I, S. 497.)

Der Wassergehalt bei höheren Temperaturen betrug in 3 Versuchen, wobei die Entwässerung langsam stattfand, erst an der Luft

[1]) Siehe über die von mir angenommenen Absorptionsverbindungen meine früheren Abhandlungen, zuletzt S. 472 u. ff.

Tabelle I.

Versuch		Dampfdruck in mm Hg	12^7	Luft[1])	9	8	6	4	2	Über Schwefelsäure
Ia	Entwässerung	Mol. H_2O auf 1 Mol. ZrO_2	→	± 9	6^1	5^5	5^0	4^2	3^0	2,7
Ib	Wiederwässerung	„		←	4^0	3^9	3^8	3^6	3^3	←
Ic	Wiederentwässerung	„	→						→	2,7

nachher über Schwefelsäure zunehmender Stärke während 3—4 Wochen:

Tabelle II.
(Versuch II—VI.)

		Über Schwefelsäure 65°	80°	100—110°	140°	200°	260 bis 280°	Über 280° [2])	Glühhitze
Entwässern	Mol. H_2O auf 1 Mol. ZrO_2	2,7	$\pm 2,0$	1,9–1,6	0,98 1,08 0,98	— 1,0 0,98	0,7—0,6	0,6—0,2	0
		↓		↓	↓		↓		↓
Wiederwässern an der Luft	„	3,9		2,7	2,0 2,1		1,8		0,08 ↓
Wiederwässern über Wasser	„	4,6							0,6

Als das Hydrogel in einer geschlossenen Flasche ein halbes Jahr alt geworden war, wurden etwas höhere Zahlen erhalten, nämlich

[1]) Der Wasserdampfdruck der Zimmerluft beträgt gewöhnlich 8—10 mm, im Mittel also 9 mm Quecksilber.

[2]) Erhitzung in einem Platintiegel, auf Kupferdrahtgewebe gestellt, über einem Argandbrenner. Die Flamme wurde erst sehr niedrig gestellt (Temperatur des Tiegels nicht über 300°), nachher allmählich höher. Dadurch wurde z. B. erhalten:

Bei 300° im Thermostat war die Zusammensetzung $0,7\,H_2O$ erreicht.
Erster Stand: $0,7\,H_2O$ (also nicht über 300°)
Zweiter Stand: $0,58\,H_2O$
Dritter Stand: $0,43\,H_2O$
Vierter Stand: $0,25\,H_2O$
Fünfter Stand: $0,18\,H_2O$.

1,3 H_2O bei 140° und 1,16 H_2O bei 160°. Zu Versuch VII wurde über Schwefelsäure entwässert, im Versuch VIII sogleich bei 100°.

Versuch		15° über Schwefelsäure	104°	140°	160°	200°	260°	290°	± 300° * und höher
VII	Mol. H_2O	3,2	1,8	—	1,16	1,07	0,8	0,7	0,7—0,18
VIII	Mol. H_2O	—	1,8[6]	1,3		0,97	0,8	0,7	0,7—0,16

* Noch nicht zur Glühhitze.

Die Vorgeschichte des Gels hat also einigen Einfluß auf den Wassergehalt bei einer bestimmten Temperatur. Aus diesen Versuchen ergibt sich:

Die kolloide Zirkonsäure, bereitet wie oben beschrieben, verhielt sich wie ein Gel bis zu einer Temperatur von ± 130°. Ihr Wassergehalt ist kontinuierlich vom Dampfdruck und von der Temperatur abhängig. Die große Menge Wasser, die das Gel bei der Entwässerung verliert, kann man ganz oder größtenteils als Absorptionswasser (Gelwasser) betrachten.

Das Gel gehört zu den nicht reversiblen Gelen, die nach der Entwässerung nicht wieder in Wasser aufquellen (wie Gelatine, Agar usw.), indessen noch ein beschränktes Absorptionsvermögen behalten[1]). Bei der Entwässerung wird der Bau des Gels fortwährend geändert, denn sein Absorptionsvermögen hat nach jeder Dampfdruckerniedrigung und jeder Temperaturerhöhung abgenommen, wie die Zahlen der Wiederwässerung in Tab. 1 und 2 anzeigen.

Indem bei Entwässerung der Dampfdruck von 9 mm bis 0 mm und der Gehalt von 6[1]—2,7 H_2O abnimmt, nimmt bei Wiederwässerung unter einem von 0 mm bis 9 mm Dampfdruck der Gehalt von 2,7 nur bis 4,0 zu (Tab. 1). Nach der Erhitzung bei darauffolgenden höheren Temperaturen, von 15° bis Glühhitze, nehmen die Zahlen der jedesmaligen Wiederwässerung an der Luft ab von 3,9 H_2O bis Null (Tab. 2). Diese Abnahme kann allein erklärt werden durch eine Änderung im kolloiden Bau, wodurch die Absorptionskräfte an der Oberfläche oder in den kleinen Hohlräumen des Gewebes abnehmen.

Wird das frische Gel langsam bei ± 15° entwässert, so wird der Wasserverlust nachher bei ± 140° unbedeutend und bleibt es bis 200° und etwas darüber. Der Wassergehalt wird also zwischen diesen Temperaturgrenzen über eine Strecke von reichlich 60° annähernd konstant

[1]) Wie im allgemeinen die anorganischen Gele, z. B. die Hydrogele von BeO, SnO_2, Al_2O_3 usw.

und entspricht der chemischen Formel ZrO_2H_2O. Als jedoch das Gel ein halbes Jahr alt geworden war, scheint dabei wieder eine Modifikation stattgefunden zu haben, denn der Gehalt von 1 H_2O wurde erst bei etwas höherer Temperatur als 140° erhalten.

J. Berzelius und Paykull haben auch nach dem Trocknen auf 100° ein Molekül H_2O gefunden. Die älteren Bestimmungen geben alle ungewisse Zahlen für den Wassergehalt[1]).

R. Ruer[2]) bereitete die Zirkonsäure auf dieselbe Weise wie oben beschrieben (S. 496). Er bekam jedoch beim Trocknen über Schwefelsäure und bei 100° einen kleineren Gehalt als ich.

	Über Schwefelsäure	100°	110°	± 140—200°	
Ruer	1,3	1,03			
v. B.	2,7	1,9	1,6	1,0	Frisches Gel
v. B.	3,2		1,7	1,3 - 1,0	Gel ½ Jahr alt

Indem also Ruer schon bei 100° die Zusammensetzung ZrO_2H_2O bekam, erreichte ich dieselbe erst bei ± 140°, und in einem anderen Fall bei einer Temperatur über 140°. Auch beim Trocknen über Schwefelsäure ist der Wassergehalt sehr verschieden. Diese Diffe-

[1]) In der Literatur kommen die folgenden Angaben vor:

Analysiert wurde immer der gallertartige Niederschlag, erhalten aus einer Salzlösung durch Ammoniak. Die ältesten Bestimmungen sind von Klaproth: 33% = 2,95 H_2O, und Davy: 20% = 1,7 H_2O. Es ist aber unsicher, bei welcher Temperatur und wie lange sie getrocknet haben. Hermann, Journ. prakt. Chem. [1845] 31, 75, fand 22,89% = 2,02 H_2O nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure; Paykull fand dagegen durch Trocknen in vacuo 19,38% = 1,64 H_2O; ich erhielt über Schwefelsäure ± 2,8 H_2O und Ruer 1,3 H_2O. Diese vier so weit voneinander abweichenden Zahlen: ± 2,8, 2,0, 1,64, 1,3 beweisen, daß kein bestimmtes Hydrat bereitet war. Sie sind zufällige, von dem verschiedenen Bau des Gels abhängige Zahlen. Hermann hat also das Hydrat $ZrO_2 . 2H_2O$ nicht bereitet.

Berzelius und Paykull haben den Niederschlag bei 100° getrocknet und, wie Ruer, darin 1 Mol. H_2O gefunden:

Berzelius 12,89% = 1,01 H_2O
Paykull 13,19% = 1,03 H_2O
Ruer { 13,19% = 1,03 H_2O / 13,20% = 1,03 H_2O
v. B. auf 140—200° getrocknet { 12,6 = 0,98 / 12,6 = 0,98 / 12,8 = 1,0

[2]) Z. anorg. Chem. 43, 297 (1905).

renzen lassen sich allein erklären durch die Annahme, daß der kolloide Bau des Gels verschieden gewesen ist. Also würden wir genau die Vorgeschichte jedes analysierten Gels (von J. Berzelius, Paykull, R. Ruer) kennen müssen[1]).

Ist die Zusammensetzung mit 1 Mol. H_2O bei ~ 140° erreicht, so bleibt diese bis ~ 200°; bei höheren Temperaturen geht die Zersetzung wieder kontinuierlich mit der Temperaturzunahme fort. Bei 300° ist noch 0,7—0,6 H_2O anwesend. Nach jeder Erhitzung hat das Absorptionsvermögen abgenommen, wie die Wiederwässerungszahlen in Tab. 2 ausweisen. Nach Ruer verglimmt die Zirkonsäure bei ungefähr 300° und erfährt also einen Verlust an potentieller Energie. Diese plötzliche Umsetzung unter einer bedeutende Wärmeentwicklung entspricht einer Modifikation, die verschieden ist von der Änderung des Zirkonsäuregels in den Metazirkonsäuregels. Merkwürdig ist es, daß die Zirkonsäure noch Wasser enthält, wenn sie diese Umsetzung erfährt, und dabei nicht alles Wasser verliert. Ruer fand, daß die Eigenschaft des Verglimmens gänzlich verloren geht, wenn das Wasser bis 1% ausgetrieben ist, und daß der geringste Wassergehalt, wobei sich die Glimmerscheinung noch zeigt, 1,9% beträgt. Die von mir bereitete Zirkonsäure enthielt bei 300° etwa ½ Mol. Wasser (= 7%) und erfährt bei einer viel stärkeren Erhitzung als 300° eine plötzliche kleine Explosion. Sie wird zu einem höchst feinen Pulver auseinandergesprengt[2]). Zwischen einem Wassergehalt von ~ 0,4 H_2O (= 5,5%) und von 0,25 H_2O (= 3½%) fand die Explosion statt, wie in 4 Versuchen konstatiert wurde[3]). Es blieb also noch eine Menge von ~ 0,3 H_2O in der Substanz zurück, die erst bei Glühhitze ausgetrieben wurde.

[1]) Es ist merkwürdig, daß Ruer denselben Wassergehalt bekommen hat im Gel, das kalt bereitet war, wie in bei Siedehitze bereitetem Gel. Hier müßte auch die Vorgeschichte genau bekannt sein.

[2]) Die Operation wurde darum in einem geschlossenen Tiegel ausgeführt. Die Explosion war nicht so heftig, daß für einen Gewichtsverlust zu fürchten war.

[3]) Versuch	Wassergehalt	
	vor der Umsetzung	nach der Umsetzung
I	0,50 H_2O	0,25 H_2O
II	0,51 H_2O	0,18 H_2O
III	0,46 H_2O	0,22 H_2O
IV	0,43 H_2O	0,18 H_2O

Wie können wir uns die Entwässerung der Zirkonsäure vorstellen?

Die Zirkonsäure wurde im Zustande eines Hydrogels bereitet. Nun ist ein Hydrogel ein Übergangszustand zwischen einer Flüssigkeit (in casu Wasser), die einen zweiten Komponent gelöst hat, und einer amorph-festen Substanz[1]), die beide Komponenten enthält. Der zweite Komponent ist hier ZrO_2 oder ein Hydroxyd (ein wahres Hydrat) von ZrO_2. Ich betrachte die Gele als Absorptionsverbindungen, um damit anzudeuten, 1. daß sie durch die Wirkung von anderen (kapillaren) Kräften entstehen, als durch chemische Kräfte, welche die chemischen Verbindungen bilden und anderen Gesetzen gehorchen, 2. daß sie also nicht chemisch homogen sind und nicht aus Atomen oder Molekülen nach einfachen Äquivalentverhältnissen zusammengesetzt sind, 3. daß ihre Bildung Analogie besitzt mit der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten oder in porösen Körpern, mit der Absorption von Farbstoffen in Geweben usw.

Nun ist es die Frage, ob das Hydrogel von ZrO_2 eine Absorptionsverbindung vom Oxyd oder vom Hydroxyd ist; ob man also neben Gelwasser noch Hydratwasser in demselben annehmen muß. Wir wissen noch zu wenig vom Bau der Kolloide, vom Wesen der Absorptionskräfte, von der Konstitution der Absorptionsverbindungen, bei verschiedenen Temperaturen, um diese Frage mit einiger Gewißheit zu beantworten. Ob ein Hydrat ZrO_2H_2O (oder mit mehreren Mol. H_2O) im Hydrogel ursprünglich anwesend ist, oder ob es bei der Entwässerung sich daraus bilden kann, ist uns unbekannt, wenn auch nicht wahrscheinlich. Doch können wir sicher annehmen, daß das Hydrogel von ZrO_2 wie alle Hydrogele, viel Gelwasser enthält, welches absorptiv gebunden ist. Denn mit einem Gehalt von 6,1, 5,5, 5,0, 4,1, 3, 2,7 H_2O bildet es Gleichgewicht mit den Dampfdrucken von 9, 8, 6, 4, 2 mm (Quecksilber) bei 15° und ist also kontinuierlich vom Dampfdruck abhängig (Tab 1).

Doch lehrt die Tab. 2, daß zwischen bestimmten höheren Temperaturgrenzen eine annähernd konstante Zusammensetzung erhalten wird, nämlich ZrO_2H_2O. Diese Temperatur ist jedoch von der Vorgeschichte des Gels und also von dessen kolloidem Bau abhängig,

[1]) Also nicht eine kristallinische Substanz. Ich unterscheide immer kristallinisch fest von amorph fest. In der letzten Zeit wird oft das Wort fest, ohne Zusatz, auf kristallinische Körper beschränkt und die Bedeutung des Wortes dadurch geändert, was immer sehr unerwünscht ist.

sonst könnte sie nicht $\pm 40^0$ und mehr bei den Versuchen von Berzelius, Paykull, Ruer und von mir verschieden gefunden sein. Obgleich diese Zusammensetzung einer chemischen Formel entspricht, sind wir dann auch noch nicht berechtigt, diese Verbindung ohne weiteres zu den echten Hydraten zu rechnen. Das Molekül Wasser kann: entweder ursprünglich stärker gebunden gewesen sein als das Gelwasser — oder bei der Entwässerung von Gelwasser in Hydratwasser übergegangen sein —, oder dieses eine Mol. Wasser ist nicht chemisch als Hydratwasser, sondern auf eine uns noch unbekannte Weise an ZrO_2 gebunden.

In dieser Beziehung ist es vom Gewicht, daß die fortgesetzte Untersuchung das Folgende gelehrt hat: Ein Hydrogel, das bei der Entwässerung zwischen bestimmten Temperaturen eine konstante (oder annähernd konstante) Zusammensetzung bekommen hat, welches der chemischen Formel eines Hydroxyds entspricht, hat dadurch noch nicht den Bau und die Eigenschaften des ursprünglich kristallinisch gebildeten Hydroxyds bekommen.

Die kristallinischen Hydrate, von $BeOH_2O$, $Al_2O_3.3H_2O$ z. B., verlieren kein Wasser über Schwefelsäure und absorbieren keinen Wasserdampf im damit gesättigten Raum. Sie sind beständig respekt. erscheinen so bis 200^0 und 170^0. Sie absorbieren keine Salze aus Salzlösungen.[1])

Dagegen: Das Hydrogel von BeO, wenn es bei 180^0 die Zusammensetzung $BeOH_2O$ bekommen hat, und das Hydrogel von Al_2O_3[2]), wenn es durch langes Stehen unter Wasser die Zusammensetzung $Al_2O_3.3H_2O$ bekommen hat, absorbieren noch immer Wasser-

[1]) Journ. prakt. Chem. **26**, 237 (1882); Recueil 7, 84 (1888).

In 100 ccm Wasser gelöst	Durch 100 mg-Mol. Berylloxyd absorbiert	
	Amorph-Koll.	Kristallin. Hydrat
10 mg-Mol. K_2SO_4	0,5 mg-Mol. K_2SO_4	nichts
25 mg-Mol. K_2SO_4	0,9 mg-Mol. K_2SO_4	„

Aus 100 ccm Lösung mit 25 mg-Mol. K_2SO_4 absorbierte 100 mg-Mol. kristallinisches Aluminiumoxydhydrat nichts.

[2]) Ich fand, daß Hydrogel von MgO über Schwefelsäure getrocknet die konstante Zusammensetzung $MgOH_2O$ bis 350^0 bekommt, Journ. prakt. Chem. 26, 238 [1882], und daß das Hydrogel von Al_2O_3, welches längere Zeit unter Wasser gestanden hat und danach über Schwefelsäure getrocknet ist, die konstante Zusammensetzung $Al_2O_3.3H_2O$ bekommt bis $\pm 170^0$, Recueil trav. chim. Pays-Bas 7, 76 (1888); s. a. Abschn. A. dieses Buches.

dampf, und zwar in Abhängigkeit von Dampfdruck und Temperatur. So enthalten sie danach wieder Absorptionswasser. Auch absorbieren beide Salz aus Salzlösungen.[1])

Sie haben also ihr Absorptionsvermögen, wobei kapillare Kräfte ohne Zweifel im Spiele sind, nicht verloren. Auch verhalten sie sich bei Erhitzung auf höhere Temperaturen auf eine andere Weise als die kristallinischen Hydrate. So z. B. wird die kolloide Alaunerde, welche lange unter Wasser gestanden hat, bei einer viel niedrigeren Temperatur zersetzt als die kristallinische.[2]) Man kann also nicht behaupten, daß die amorphen Substanzen, welche aus dem Hydrogel entstanden sind, den kristallinischen Hydraten in ihrer Zusammensetzung gleich geworden sind und denselben Bau bekommen haben, sobald sie derselben Formel entsprechen, oder besser gesagt, sobald sie einen gleichen Wassergehalt bekommen haben. Sie sind also nicht identisch.

Auf diese Verschiedenheit in Bau und Eigenschaften ist früher nie acht gegeben. Sie weisen jedoch auch (nach meiner Ansicht) auf die Differenz zwischen chemisch gebundenem Hydratwasser und Wasser, welches unter der Wirkung von Kapillarkräften (wenigstens teilweise absorbiert ist. Es kommt mir erwünscht vor, daß näher untersucht wird, inwiefern solche Verbindungen, die vielleicht als Pseudo-Hydrate zu betrachten sind, mit amorph-festen Lösungen übereinkommen.

Auch das Hydrogel von ZrO_2, welches bei $\pm$ 140° die Zu-

[1]) Siehe Anmerk. 1, S. 502f.

[2]) Zusammensetzung bei höheren Temperaturen. Die Zersetzung der amorphen fängt schon an unter 100°, der kristallinischen erst zwischen 160° und 170°.

	amorph	kristallinisch
15°	$Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$	$Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$
100°	$Al_2O_3 \cdot 2{,}9\,H_2O$	„
115°	$Al_2O_3 \cdot 2{,}8\,H_2O$	„
140°	$Al_2O_3 \cdot 2{,}5\,H_2O$	„
160°	$Al_2O_3 \cdot 2{,}3\,H_2O$	„
170°	—	$Al_2O_3 \cdot 2{,}9\,H_2O$
180—200°	$Al_2O_3 \cdot 2{,}2$—$1{,}8\,H_2O$	$Al_2O_3 \cdot 2{,}7$—$2{,}2\,H_2O$
220—225°	$Al_3O_3 \cdot 0{,}8\,H_2O$	
240—256°	$Al_2O_3 \cdot 0{,}7\,H_2O$	$Al_2O_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$
280—320°	$Al_2O_3 \cdot 0{,}6\,H_2O$	$Al_2O_3 \cdot 0{,}4\,H_2O$

Recueil trav. chim. 7, 86 (1888); s. a. Abschn. A. dieses Buches.

sammensetzung ZrO_2H_2O bekommen und bis $-200°$ behalten hat, hat sein Absorptionsvermögen noch nicht verloren. Es absorbierte schon aus der Luft noch reichlich 1 Mol. H_2O (siehe Tab. 3). Es hat also noch einen kolloiden Bau behalten. Das kristallinische Hydrat, falls es bereitet ware, wurde einen anderen Bau besitzen.

Umgekehrt, wenn ein kristallinisch-chemisches Hydrat, wie z. B. $Al_2O_3.3H_2O$, $BeOH_2O$ usw. (die zwischen weiten Temperaturgrenzen beständig sind) bei einer gewissen Temperatur zersetzt und dabei amorph wird, dann wird es im Gange seiner weiteren Entwässerung und in seinen Eigenschaften denen des getrockneten Hydrogels ähnlich. Sein Wassergehalt nimmt kontinuierlich mit der Temperaturzunahme[1]) ab und es bekommt ein Absorptionsvermögen für Wasserdampf.[2]) Sein Bau muß also ein amorpher und dem der festen Lösungen ähnlich sein.

---

[1]) Siehe oben S. 502 und die Tabelle VIII in der III. Abhandlung, S. 309. Zusammensetzung vom Hydrogel und vom kristallinischen Hydrat von BeO und von Al_2O_3 bei höheren Temperaturen.

[2])

Nach Erhitzung zu einer Temperatur von	Hydrogel		Kristallin. Hydrat	
	Initialer Gehalt	Gehalt in gesättigt. Wasserdampf b. 15°	Initialer Gehalt	Gehalt in gesättigt. Wasserdampf b. 15°
		Berylloxyd		
15°	1,47 H_2O	3,5 H_2O	1,0	1,0
18°	1,0 H_2O	1,8 H_2O	1,0	1,0
220°	0,54 H_2O	1,8 H_2O	0,5	1,5
220—280°	0,36 H_2O	1,6 H_2O	0,14	1,2
Glühhitze	0,00 H_2O	1,1 H_2O	0,00	0,07
		Aluminiumoxyd		
15°	4,4 H_2O	5,8 H_2O	3,0	3,0
170°	1,8 H_2O	4,2 H_2O	3,0	3,0
Kurze Glühhitze	0,06 H_2O	3,0 H_2O	0,05	3,75
Stärkere und längere Glühhitze	0,00 H_2O	1,6 H_2O		

Wie man sieht, hat das Hydrogel von BeO sein Absorptionsvermögen behalten, als es bei 180° die Zusammensetzung $BeO.1H_2O$ bekommen hat, denn es absorbiert in gesättigtem Wasserdampf bei 15° noch $0{,}8H_2O$. Das kristallinische Hydrat, das kein Absorptionsvermögen besitzt, hat dieses bekommen, nachdem es bei 200° zersetzt ist. Der Wassergehalt betrug bei 220° $0{,}5H_2O$, bei 280° $0{,}14H_2O$ und stieg durch Absorption wieder auf 1,5 und $1{,}2H_2O$. Nach starker Glühhitze war das Absorptionsvermögen vernichtet. (Siehe über den Verlust des Absorptionsvermögens durch die Hitze

Den Vorgang der Entwässerung des Hydrogels und der amorph gewordenen kristallinischen Hydrate bei höheren Temperaturen können wir uns noch gar nicht befriedigend erklären. Die Zirkonsäure beträgt sich bei einer Erhitzung über 200° (wie es auch der Fall ist bei den Hydrogelen von Al_2O_3, Fe_2O_3, SnO_2, BeO usw., wenn diese auf höhere Temperaturen erhitzt werden) wie eine amorphe Substanz, die durch eine steigende Hitze kontinuierlich in ihrem Bau modifiziert (Zunahme in Dichte) und wasserärmer wird. Man hat das früher durch die Hypothese zu erklären gesucht, daß die Substanz bei jeder Temperatur ein verschiedenes Gemisch von chemischen Hydraten war, welche bei weiterer Zersetzung niedriger und niedriger wurden, doch immer noch einer chemischen Formel entsprachen, — oder durch die Hypothese, daß das Oxyd sich allmählich polymerisierte, und daß dieses Polymer jedesmal mit einem Mol. Wasser eine chemische Verbindung bildete [1]) Auf diese Weise wurde eine große Menge sogenannte Pyrohydrate von Säuren und Basen angenommen. Diese Hypothese ist mir immer unwahrscheinlich vorgekommen. Es scheint mir auf unserem jetzigen Standpunkte noch immer erwünschter, die Hydrogele bei höheren Temperaturen als amorphe-feste Lösungen zu betrachten, und nicht als Pyrohydrate. Als feste Lösungen sollten es Verbindungen (keine chemischen) sein, die das Wasser in unbestimmten Verhältnissen enthalten, dasselbe bei Entwässerung verlieren und bei Wiederwässerung wieder absorbieren — alles in Abhängigkeit von ihrem Bau, vom Dampfdruck und von der Temperatur — wie solches bei Lösungen der Fall ist. Der Vergleich mit Lösungen scheint mir viel annehmbarer als mit chemischen Verbindungen, welche anderen Gesetzen gehorchen. Freilich bleibt die Frage noch unbeantwortet, wann und wie eine chemische Verbindung in eine feste Lösung übergehen kann, und umgekehrt eine feste Lösung in eine chemische Verbindung.

Das Problem, wie man sich den Gang der Zersetzung vorstellen muß, 1. von Hydrogelen, 2. von chemischen Hydraten, welche dabei amorph werden oder schon amorph sind, und welche nicht sprung-

---

Tabelle XVI, S. 366 in der III. Abhandlung; und: Die Einwirkung von höheren Temperaturen auf das Gewebe des SiO_2-Hydrogels infolge der Verdichtung des Gewebes, S. 457.) Das kristallinische Hydrat von Al_2O_3 hat kein Absorptionsvermögen, doch bekommt es nach seiner Zersetzung.

[1]) Z. B.: $(ZrO_2)_2H_2O$, $(ZrO_2)_3H_2O$ usw. Selbst Strukturformeln wurden darauf angewandt!

weise, sondern kontinuierlich Wasser verlieren, — dieses Problem, daß ich schon 1882[1], 1888[2]) ausführlich und später noch 1898[3]) gestellt habe, ist noch fern davon gelöst zu sein.

Doch scheinen mir die Untersuchungen schon zu erlauben, die Hydrate von den Hydrogelen auf folgende Weise zu unterscheiden.

1. Chemische Hydrate, kristallisiert, nach einer chemischen Formel zusammengesetzt, umkehrbar (nach Dehydratation wieder hydratierbar), von konstanter Zusammensetzung zwischen bestimmten Grenzen von Dampfdruck und Temperatur. Wenn ein höheres Hydrat in ein niedrigeres Hydrat übergeht, oder umgekehrt, ist die Geschwindigkeit der Dehydratierung oder Rehydratierung konstant, weil die chemische Verbindung ganz homogen ist, im höheren sowohl wie im niedrigeren Hydrat. Wenn das Hydrat eine Dampfspannung besitzt, bei einer gewissen Temperatur, so ist diese eine konstante, weil die Stärke der Verbindung zwischen den zwei Komponenten eine konstante ist. Jedes Molekül desselben verliert oder nimmt wieder auf eine bestimmte Zahl Moleküle Wasser. Beispiele sind: Hydrate von BaO, von Salzen wie $CuSO_4$, Na_2HPO_4 usw.

2. Chemische Hydrate, kristallisiert, nicht umkehrbar. Diese haben auch eine konstante Zusammensetzung zwischen bestimmten Grenzen von Dampfdruck und von Temperatur. Sie gehen jedoch bei ihrer Dehydratierung nicht in ein kristallinisches niedrigeres Hydrat über, sondern werden amorph. Die Entwässerung dieses amorphen Stoffes findet nicht mit konstanter, sondern mit abnehmender Geschwindigkeit statt, und ist sowohl von dem restierenden Wassergehalt wie von der Temperaturzunahme kontinuierlich abhängig, weil der Bau der amorph gewordenen Substanz durch die Entwässerung und durch die Hitze kontinuierlich modifiziert wird, und weil die Verbindung des Oxyds mit dem Wasser dementsprechend eine stärkere wird. Bei jeder Temperatur ist die Zusammensetzung

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 26, 245 (1882). Die Hydrate des Berylloxyds. Ich schrieb damals: „Es ist aber auch möglich, ja wahrscheinlich, daß derartige Verbindungen (die Hydrogele von Berylloxyd und von Magnesiumoxyd) nicht den Gesetzen der chemischen Dissoziation folgen, sondern daß die Erscheinung dem noch unerforschten Gebiete angehören, wo die chemische Verbindung in die Kohäsion übergeht, so daß die Verbindung nicht nach bestimmten Verhältnissen stattfindet, und sich bei jedem Temperaturwechsel ändert."

[2]) vgl. Abschn. A dieses Buches.

[3]) s. S. 350—352.

also eine andere. Die Verbindung ist nicht mehr homogen. Bei Wiederwässerung wird Wasser absorbiert mit abnehmender Geschwindigkeit, insofern eine Absorptionsverbindung sich bildet, die nicht homogen ist. Ob dabei auch eine chemische Verbindung gebildet wird, muß fortgesetzten Untersuchungen überlassen bleiben. Bei höheren Temperaturen der Entwässerung betragen sie sich wahrscheinlich wie feste Lösungen, nicht wie chemische Verbindungen.

3. Oxyde oder Hydroxyde im kolloiden Zustande, als Hydrogele oder Hydrosole. Sie bilden Absorptionsverbindungen mit Wasser, deren Zusammensetzung abhängig ist: 1. vom kolloiden Bau und allen Modifikationen, welche dieser erfahren hat, 2. kontinuierlich vom Dampfdruck und von der Temperatur. Der Bau wird durch die Entwässerung selbst modifiziert. Diese findet mit abnehmender Geschwindigkeit statt, weil die Stärke der Absorptionsverbindung zunimmt, je mehr Wasser ausgetreten ist. Umgekehrt, nimmt bei der Wiederwässerung die Stärke der Absorptionsverbindung ab, je mehr Wasser schon absorbiert ist. Wenn das Gelwasser bei der Entwässerung ausgetrieben ist, verhält sich die Substanz wie eine feste Lösung. Bei jeder höheren Temperatur ändert sich die Zusammensetzung und es entstehen höchstwahrscheinlich unbestimmte Verbindungen, früher als Pyrohydrate angenommen, wobei Verzögerungen und Beschleunigungen auftreten.

Der Grund dieser Unterschiede zwischen Hydraten und Hydrogelen oder Hydrosolen — im allgemeinen zwischen chemischen und Absorptionsverbindungen — besteht nach meiner Hypothese darin, daß bei chemischen Verbindungen die Atome oder Moleküle sich in einem einfachen Verhältnis durch chemische konstante Anziehung zu einer homogenen Körpersubstanz verbunden haben, welche Anziehung für jedes Molekül der Verbindung dieselbe gewesen ist.[1]) Bei den Absorptionsverbindungen dagegen wird die Verbindung nicht durch chemische Kräfte zwischen den Atomen oder Molekülen gebildet, sondern durch Molekularkräfte (Oberfläche-, kapillare Wirkungen) zwischen Molen (Molekülkomplexen). Auf der Oberfläche oder in den kleinsten Hohlräumen der absorbierenden Substanz sind aufeinanderfolgende Schichtchen der absorbierten Substanz verdichtet, in Ab-

[1]) Wenn das Hydrat eine Dampfspannung besitzt, ist diese auch eine konstante, sie bleibt bei der Entwässerung dieselbe, solange noch nicht alle Teile in ein niederes oder höheres Hydrat übergegangen sind.

hängigkeit von der spezifischen Absorptionskraft und von der Distanz zwischen beiden. Die absorbierte Substanz ist um so stärker gebunden, je tiefer sie ins Gelgewebe eingedrungen ist, oder der Oberfläche näher liegt.[1]) Die erste Schicht ist also am stärksten gebunden und hat die kleinste Dampfspannung (wenn der absorbierte Stoff eine solche besitzt), die folgenden Schichten haben aufeinanderfolgend größere Dampfspannung und sind immer schwächer gebunden. Durch diese Vorstellung läßt sich erklären:

1. Daß die Geschwindigkeit der Entwässerung und der Wiederwässerung abnimmt, je nachdem schon mehr Wasser verdampft oder absorbiert ist.[2])

2. Daß der Wassergehalt des Gels von der Dampfspannung im umgehenden Raum abhängig ist; das Gel verliert oder absorbiert so lange Wasser, bis die Schicht an die Oberfläche gekommen ist, welche dieselbe Dampfspannung (oder im allgemeinen Konzentration) besitzt, wie die des umgebenden Raumes, und also mit ihr ins Gleichgewicht kommt.

3. Daß jede Modifikation im kolloiden Bau des Gels oder des Sols, also in ihrer Struktur, ihrer Dichte usw., eine Änderung in der Wirkung der Molekularkräfte in denselben hervorruft, wodurch das Absorptionsvermögen abnimmt oder zunimmt. Darum ändert sich der Gehalt an Wasser (im allgemeinen an absorbierter Substanz) kontinuierlich durch die Wirkung der Zeit, durch Verbleiben unter Wasser, durch Erhitzen, durch die Einwirkung von anderen Stoffen usw.

III. Die modifizierte Zirkonsäure (Metazirkonsäure).

Wenn eine verdünnte wässerige Lösung von Zirkonoxychlorid ($ZrOCl_2.8H_2O$) gekocht wird, so wird sie nach einigen Stunden trübe. Die Trübung ist eine Folge davon, daß das Oxychlorid zersetzt wird und sich allmählich trennt in eine kolloide Substanz im Solzustande und in freie Salzsäure, welche die Lösung sauer macht.

Wenig Wasser ist für diese Zersetzung nicht beförderlich. Wenn das Oxychlorid im Verhältnis von 1 g auf 10 cbm Wasser wiederholt

[1]) Die noch unbekannte Funktion, nach welcher die Anziehung mit dem Abstande sich ändert, hängt von der Natur und dem Zustande des Kolloids und der absorbierten Substanz ab, sie muß höheren Potenzen des Abstandes proportional sein.

[2]) Wenn nicht Wasser, sondern ein beliebiges Gas oder eine gelöste Substanz absorbiert ist, gilt dasselbe.

zu einem kleinen Volum eingekocht und dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht wird, dann löst es sich wieder in Wasser auf, und erst nach einer siebenmaligen Eindampfung, wozu 9 Stunden erforderlich waren, fing die kolloide Trübung als Opaleszenz an. Zuviel Wasser ist auch nicht beförderlich. Eine Menge von ungefähr 25 ccm Wasser auf 1 g Oxychlorid, die bei dem Kochen fortwährend wieder aufgefüllt wurde, und wobei also keine Eindampfung zur Trockne stattfand, zeigte sich als das günstigste Verhältnis.[1])

Wenn das Kochen fortgesetzt wird, geht die opaleszierende Flüssigkeit allmählich zu einer dichten Milch über; wenn das Kochen 20—30 Stunden gedauert hat, und die Lösung zu einem kleinen Volum (etwa 10—15 ccm) eingeengt ist, dann setzt sich eine kolloide Schicht (Substanz) aus einer ganz klaren Lösung ab. Diese Lösung ist stark sauer und enthält nur sehr wenig Zirkon; dagegen den größten Teil der freigewordenen Salzsäure. Diese freie Salzsäure, bei der erhaltenen Konzentration, ist die Ursache, daß das Kolloid sich absetzt. Wird Wasser wieder zugefügt und die Salzsäure also verdünnt, dann verteilt sich das Kolloid wieder zu einem Sol in der Flüssigkeit[2]) und setzt sich nach längerem Stehen nicht

[1]) Bei den folgenden Versuchen wurden Lösungen von 5 g Oxychlorid von verschiedener Stärke, unter fortwährender Erhaltung des Volums, einige Stunden gekocht und der Anfang der Trübung und das Fortschreiten derselben beobachtet. Das Sol, das sich bildete, wurde allmählich dicker und klärte sich beim Stehen nicht.

1 g Oxychlorid auf	Nach 6 Stunden	Nach 10 Stunden	Nach 14 Stunden	Nach 18 Stunden	Nach 21 Stunden
10 ccm Wasser	Keine Opalisation	Opalis.	Starke Trübung	Trübung noch stärker	Noch viel stärker
25 ccm Wasser	Anfang der Opalis.	Opalis.	Starke Trübung	Trübung noch stärker	Noch viel stärker
50 ccm Wasser	Keine Opalis.	Anfang Opalis.	Schwache Opalis.		
100 ccm Wasser	Keine Opalis.	Keine Opalis.	Anfang Opalis.		

Erst nach 30—40 Stunden Kochen setzte sich aus der dicken milchartigen Flüssigkeit eine gewisse Menge Solteilchen ab.

[2]) Unter Sol verstehe ich die Flüssigkeit mit den darin schwebenden (sich nicht absetzenden) kolloiden Teilchen im Solzustande. Man muß unterscheiden: die Solflüssigkeit von den Kolloid-Solteilchen, die zusammen das Sol bilden.

ab. Wird kein Wasser zugefügt, sondern die klare Flüssigkeit, woraus das Kolloid abgesetzt ist, so weit möglich abgegossen und entfernt, und wird dann das zurückbleibende Kolloid auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, dann verdampft die übrige freie Säure noch zum größten Teile. Eine wiederholte Behandlung mit Wasser und ein Einkochen zu einem kleinen Volum kann die obige Erscheinung nicht wieder hervorbringen, das Kolloid setzt sich nicht mehr aus einer geklärten Lösung ab. Das beweist, daß es die konzentrierte freie Salzsäure war, welche die Absetzung bewirkte. Die Menge derselben ist jetzt zu gering geworden.

Die ebengenannte kolloide Substanz (a), welche sich aus der sauren Flüssigkeit abgesetzt hat, wird durch R. Ruer Metazirkonchlorid genannt. Sie ist ein Oxychlorid, worin der größte Teil seines Chlorgehalts durch Sauerstoff ersetzt ist. Überdies hält sie noch Salzsäure absorbiert. Es ist merkwürdig, daß der ganze Chlorgehalt durch Dialysieren aus dem Sol, welche dieses Metazirkonchlorid mit Wasser bildet, entfernt werden kann. Das macht wahrscheinlich, daß die kolloide Substanz eine Absorptionsverbindung von ZrO_2 mit Salzsäure ist.

In dieser Substanz a, die nach 35 Stunden Kochen, Abgießen der sauren Flüssigkeit und wiederholtes Eindämpfen zur Trockne bereitet war (siehe S. 513 Tabelle V), fand ich auf 1 Mol. ZrO^2 0,23 Atom Chlor. Um zu untersuchen, ob ein fortgesetztes Kochen mit Wasser die Umsetzung des Oxychlorids in eine modifizierte Zirkonsäure noch weiterführt (und also den Chlorgehalt noch mehr verringert), wurde die Substanz von Versuch V noch etwa 20 Stunden mit 25 T. Wasser eingekocht und dabei 6 mal zur Trockne eingedämpft. Dabei wurde die Trübung immer dicker. Allmählich agglutinierten sich Solteilchen, so daß sie mehr und mehr sich aus der Flüssigkeit (die jetzt keine freie Salzsäure mehr enthielt) absetzten. Nach dieser langen Zeit wurde das Chlor bestimmt in der Portion von größerer Dichte, welche sich absetzte (II), und in der Portion I, welche noch im Wasser schweben blieb.

Gefunden I. ZrO_2 0,27 Cl.
„ II. ZrO_2 0,09[4] Cl.

Die Umsetzung von Oxychlorid in eine chlorärmere Substanz durch Kochen mit Wasser geht also immer langsamer, je nachdem

[1]) Als AgCl bestimmt, nach Behandlung des Sols mit Ammoniak, in der vom Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit.

mehr Chlor durch Sauerstoff schon ersetzt ist. Die Substanz verliert Cl als Salzsäure, indem sie dichter wird. Wenn das Kochen mit Wasser noch während sehr vielen Stunden fortgesetzt worden wäre, dann würde wahrscheinlich die ganze Menge sich abgesetzt haben, und chlorfrei geworden sein.[1]) Ruer hat den Chlorgehalt bestimmt im Niederschlag, den Salzsäure im Sol seines Metazirkonsäurechlorids hervorbringt[2]), nachdem er denselben über Kali und Schwefelsäure getrocknet hatte. Er hat also die schwächer gebundene (absorbierte) Salzsäure- und Wassermenge verloren, doch enthielt er noch 5,05 bis 5,40% Cl (Mittel aus 4 Analysen 5,16%) = $ZrO_2.0{,}20$ Cl. Bei 130° wurde diese Menge Cl noch festgehalten. Dies ist darum befremdend, weil die Substanz, wie sie durch Ruer bereitet war, bei der gewöhnlichen Temperatur durch Dialyse von Chlor fast ganz befreit wurde.[3]) Er fand darin nicht mehr als 0,026 Atom Cl.[4])

Die im Wasser noch schwebenden Solteilchen, wie sie nach der oben beschriebenen Methode bereitet sind, können koaguliert, d. h. zum Gel werden, durch Sättigung der Salzsäure (in der Flüssigkeit gelöst und im Sol absorbiert) mit Ammoniak, weil dadurch Ammoniumchlorür entsteht, welches koagulierend wirkt. Dieses Gel kann ausgewaschen werden, weil es dadurch nicht wieder zum Sol wird.

Es wurde nun die Zusammensetzung dieses Gels untersucht in verschiedenen Stadien seiner Modifikation.

In den nachfolgenden Versuchen I und II[5]) war die Zeit des

[1]) Nach 80 Stunden Kochen, wobei 16mal Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade stattfand, war die Menge fast ganz in Wasser abgesetzt. Sie muß noch analysiert werden.

[2]) S. 293 seiner Abhandlung.

[3]) Darum drängt sich die Hypothese auf, daß das Band zwischen dem kolloiden ZrO_2 und der Salzsäure beim Trocknen und Erwärmen stärker wird. Eine nähere Untersuchung der Absorptionsverbindungen von ZrO_2 mit HCl ist sehr erwünscht. Ich hoffe darauf später zurückzukommen.

[4]) S. 294 seiner Abhandlung.

[5]) Versuch I. 2 g Zirkonoxychlorid wurden zehnmal mit 20 ccm Wasser in einer Platinschale eingekocht und bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand löste sich unter geringer Trübung noch in Wasser. Dabei setzte sich 5% (auf ZrO_2 berechnet) als unlöslich ab; diese Substanz enthielt nur wenig Chlor.

Versuch II. 5 g Zirkonoxychlorid wurden fünfmal mit 500 ccm Wasser eingekocht, jedesmal zu einem kleinen Volum. Dauer des Kochens: acht Stunden. Nur 2% (auf ZrO_2 berechnet) blieb schließlich als unlöslich in Wasser zurück. Aus der Lösung wurde die Salzsäureverbindung niedergeschlagen und der Niederschlag auf einem Trichter austropfen gelassen, danach wieder in Wasser zu einem Sol gelöst.

Kochens mit Wasser ungenügend, um die oben beschriebene Abscheidung genügend zu erreichen. Im Versuche III war das wohl der Fall, und es wurde das Produkt bereitet und erhalten (siehe S. 509), welches von R. Ruer beschrieben ist, und woraus er seine Metazirkonsäure bereitet hat. Im Versuche IV wurde nach jeder Einkochung noch zur Trockne eingedampft, um freigewordene Salzsäure zu entfernen. Die folgenden Tabellen enthalten die Zahlen des Wassergehaltes bei verschiedenen Dampfdrucken und Temperaturen. Zur Vergleichung sind die Zahlen der Zirkonsäure (aus der Tab. II S. 496) hinzugefügt.

Entwässerung bei ± 15°.

Tabelle III.

Dampfdruck in mm			9	8	6	4	2	Über Schwefelsäure getrocknet
Hydrogel der Zirkonsäure	Mol. H_2O		6,1	5,5	5	4,8	3,6	2,7
Hydrogel der Metazirkonsäure	Mol. H_2O	I	5,5	—	—	3,4	—	1,8
		II	5,1	4,5	4,1	3,1	2,6	1,7
		III	1,8	1,5		1,2	—	0,78
		IV	1,8		1,3	1,06		0,71

Das Gel der Zirkonsäure hat also durch die Modifikation bedeutend an Absorptionsvermögen verloren. Unter gleichem Dampfdruck, bei 15°, ist der Wassergehalt von III und IV nur $^1/_3$—$^1/_4$ vom Wassergehalt der Zirkonsäure. Gleiches gilt für höhere Temperaturen, wie sich aus Tab. IV ergibt.

Versuch III. 5 g Zirkonoxychlorid wurden mit 200 ccm in einem Jenenser Glaskolben zehnmal eingekocht, jedesmal zu einem kleinen Volum (nicht zur Trockne). Dauer 40 Stunden. In der sauren Flüssigkeit, die abgegossen wurde, war nur eine sehr kleine Menge ZrO_2 gelöst. Siehe die Beschreibung S. 508.

Versuch IV wie III. Dauer des Kochens 41 Stunden. Doch wurde jedesmal ganz zur Trockne eingedampft, wobei auch jedesmal Salzsäure entwich, zuerst viel, später nur sehr wenig. Aus dem Sol der letzten Eindampfung setzte sich schließlich ungefähr 5% (auf ZrO_2 berechnet) als in Wasser solartig unlöslich ab, was also nicht zum Sol wurde, und wenig Chlor enthielt.

Versuch I—IV. Die in diesen vier Versuchen schließlich erhaltenen Sols wurden nach Verdünnung mit Ammoniak niedergeschlagen, einige Zeit gerührt und dann stehengelassen, das Gel ausgewaschen durch Dekantation und an verschiedenen Dampfdrucken ausgesetzt.

Entwässerung bei höheren Temperaturen.

Tabelle IV.

Temperatur		+ 15° über Schwefels.	85°	100—110°	+ 140°	+ 200°	260—280°	über 300°	Glühhitze
Mol. H_2O in Zirkonsäure		2,7	+ 2,0	1,9—1,6	1,0 (konstant)		0,7—0,6	0,6—0,2	0,0
Mol. H_2O in Metazirkonsäure	I	1,8		1,1—1,0	0,7	0,6	0,4	0,4—0,13	0,0
	II	1,7		1,1	0,7	0,4	0,3	0,3—0,12	0,0
	III	0,78	0,66	0,57	0,56	0,3	0,26	0,26—0,11	0,0
	IV	0,71		0,50	0,38	0,25	0,21	0,20—0,1	0,0

Bei 15° Wiederwässerung, nach höheren Temperaturen, an der Luft.

Mol. H_2O Zirkons.		4,6		↓	↓		↓		↓
Mol. H_2O in Metazirkonsäure	I	3,4		2,1	1,8				0,44
	II	2,9		2,1	1,8		0,95		
	III	2,1		1,3	1,8		1,05		0,14

Wie man sieht, enthält die am meisten modifizierte Zirkonsäure von IV nur $^1/_3$—$^1/_4$ des früheren Wassergehaltes, bei der Entwässerung; III bei der Wiederwässerung $\pm$ ½ (siehe Tab. II). Schon im Versuch I, wo die Zirkonsäure weniger modifiziert war als in Versuch II—IV, hatte sie das Vermögen ganz verloren, um bei Erhitzung über 300° auseinandergesprengt zu werden. Der Wassergehalt war im Versuche I bei 280° schon auf 0,4 Mol. herabgekommen, in den Versuchen III und IV schon bei 200° auf 0,3 bis 0,25 Mol. Die Zirkonsäure wird also schon im Versuch I im ganzen modifiziert. Unveränderte Zirkonsäure bestand nicht mehr oder wenigstens wenig. Für die Zusammensetzung der schwefelsäuretrocknen Substanz erhielt ich dieselben Zahlen wie Ruer, jedoch bei 100° einen niedrigeren Wassergehalt:

(Siehe Tabelle V, S. 514.)

Also haben R. Ruer und ich durch Einkochen des Oxychlorids während 20—30 Stunden ein Kolloid im Solzustande bekommen, das noch $\pm$ 0,25 Atom Chlor auf 1 Mol. ZrO_2 enthielt, und woraus Ammoniak eine Metazirkonsäure abschied von der Zusammensetzung:

	Über Schwefelsäure getrocknet	100°	140°	200°	300°
Mol. H_2O	0,77	0,65—0,60	0,56	0,3	0,26

Tabelle V.

	Schwefelsäure trocken bei 15°	85°	100°	140°	200°	300°
	Mol. H_2O		Mol. H_2O			
Ruer	0,77[1])		0,63			
	0,71		0,65			
v. B. III	0,78	0,66	0,57	0,56	0,3	0,26
v. B. IV	0,71		0,50	0,38	0,25	0,21

Die folgenden Analysen V, VIa und VIIb[2]) bestätigen die Analysen III und IV:

v. B. V			0,6	0,45	0,3	0,26
v. B. VIa	0,77		0,56	0,47		0,20
v. B. VIb	0,70		0,50	0,42		0,20

Durch ein längeres Kochen (40—50 Stunden) und wiederholtes Eindämpfen bis zur Trockne, wurde das Kolloid allmählich dichter,

[1]) In meiner Notiz, Z. anorg. Chem. 45, 83 (1905), ist durch einen Druckfehler irrtümlich angegeben 0,99 und 0,91 H_2O.

R. Ruer hat seine Metazirkonsäure im Solzustande mit Salzsäure niedergeschlagen, die salzsaure Verbindung zentrifugiert, um sie noch von der anwesenden Zirkonsäure zu befreien, und dann erst mit Ammoniak als Hydrogel abgeschieden. Es kommt mir vor, daß die Überführung in die salzsaure Absorptionsverbindung nicht nötig ist, weil so wenig Zirkonsäure im Hydrosol gelöst war, und der größte Teil dieser kleinen Menge schon durch Abgießen entfernt wird. Ich habe dann auch in den Versuchen III und V keine höheren Zahlen als Ruer bekommen, sondern dieselben, oder wie in den Versuchen IV und VI niedrigere Zahlen.

[2]) 10 g Oxychlorid wurden mit 250 ccm Wasser, unter Erhaltung des Volums, gekocht (24 Stunden); danach noch viermal zu einem kleinen Volum eingekocht (11 Stunden) und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Ein Teil wurde analysiert (Versuch V) und ergab Zahlen wenig von Versuch III verschieden.

Die übrige Menge von Versuch V wurde noch zehnmal mit 250 ccm Wasser während 17 Stunden eingekocht und jedesmal auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei keine merkbare Menge Salzsäure mehr entwich. Dabei wurde allmählich mehr eines dichteren, sich absetzenden Kolloids gebildet. Schließlich wurde die Substanz getrennt in einem im Wasser schwebenden Teil VIa und einem in Wasser sich absetzenden Teil VIb. Die Mengen von beiden waren ungefähr gleich. (0,25 mg und 0,00 mg als ZrO_2 berechnet.)

Mit Ammoniak versetzt, wurde aus dem Sol ein Gel gebildet, das sich nicht mehr so gut von der Flüssigkeit trennte und auswaschen ließ, wie bei I—IV. Selbst wenn etwas Chlorammonium zugefügt war, enthielt der Niederschlag noch Teile, die in Wasser schwebten und 1—2 Tage brauchten, um sich abzusetzen.

und eine zunehmende größere Menge setzte sich aus Wasser ab. Der Chlorgehalt wurde dadurch schon herabgebracht zu $\pm$ 0,1 Atom, und der Wassergehalt der Metazirkonsäure zu (Versuch IV und VIb):

	Über Schwefelsäure getrocknet	100°	140°	200°	300°
Mol. H_2O	0,7	0,5	0,4	0,25	0,2

Während R. Ruer das Verhältnis von H_2O zu ZrO_2 bei 100° = 0,63 : 1 gefunden hatte, erhielt ich dieses Verhältnis schon bei 85° für die Metazirkonsäure, welche nach Ruers Methode bereitet war. Durch fortgesetztes Kochen sank das Verhältnis noch mehr und erreichte schon = 0,5 : 1. Die Modifikation der Metazirkonsäure schreitet also noch fort, und das Verhältnis von H_2O zu ZrO_2 nimmt dementsprechend ab.

Die Metazirkonsäure, in jedem Stadium ihrer Bildung aus Zirkonsäure, ist ein Hydrosol. Sie ändert dabei fortwährend ihren kolloiden Bau. Sie wird durch das fortgesetzte Kochen dichter und allmählich zu einem Gel. Dabei nimmt ihr Wassergehalt ab. Wenn man unter Absorptionsvermögen versteht sowohl den Widerstand, den das Hydrosol oder Hydrogel bei der Entwässerung durch Dampfdruckabnahme und durch Hitze leistet, als die Reabsorption von Wasserdampf (nach der Entwässerung) durch Wiederwässerung unter höheren Dampfdrucken, so kann man sagen: Das Absorptionsvermögen der Metazirkonsäure bei der gewöhnlichen und bei höheren Temperaturen wird um so kleiner, je länger das Kochen mit Wasser fortgesetzt und je weiter die Modifikation fortgeschritten ist.

Eine Andeutung auf einen konstanten Wassergehalt zwischen bestimmten Temperaturen würde nur Versuch III geben, nämlich 0,59—0,56 H_2O zwischen $\pm$ 100 und $\pm$ 140°; jedoch dieses Verhältnis ist kein einfaches, und die Versuche IV und VI weisen auf eine weitergehende Modifikation. Der Wassergehalt bei der gewöhnlichen und auch bei höheren Temperaturen (140°, 200° usw.) entspricht einer unbestimmten Verbindung mit Wasser, wie diese bei Solen und Gelen vorkommen. Diese Absorptionsverbindung bietet einen um so größeren Widerstand bei ihrer Zersetzung, je kleiner die Menge Wasser, die sie noch enthält, wird. Das gilt auch für ihren Chlorgehalt, bei der Umsetzung des Kolloids durch das Kochen mit Wasser, um die letzte Menge Chlor durch Sauerstoff zu ersetzen.

Wenn die Solteilchen in irgendeinem Stadium der Metazirkonsäurebildung durch Ammoniak ihren Chlorgehalt abgegeben haben und zu einem Gel koaguliert sind, dann darf man annehmen, daß sie die Modifikation, welche die Zirkonsäure erfahren hat, bewahrt haben. Darf man nun ein Hydrat darin annehmen oder nur Gelwasser?

Gewiß ist es, daß das Hydrogel von Versuch I und II noch viel Gelwasser in seinem Gewebe enthält, das vom Dampfdruck und von der Temperatur kontinuierlich abhängig ist, und daß dieses Gelwasser mit der fortschreitenden Modifikation abnimmt. Nun kann man zwar die Hypothese aufstellen, daß nach der Verdampfung dieses Gelwassers noch echte Hydrate, die im Hydrogel verborgen waren, übrig bleiben (z. B. ZrO_2H_2O, welches durch die weitere Modifikation etwa in $3\,ZrO_2 . 2\,H_2O$ übergeht), jedoch die Beobachtungen geben dafür keinen Beweis, denn in Versuch I und II war keine (oder wenigstens wenig) veränderte Zirkonsäure mehr anwesend. In den Versuchen IV und VI wäre nach der obigen Hypothese die Zersetzung bei 100° noch weiter gegangen als $2\,(^0H_2O) . 3\,(ZrO_2)$. Wenn darin noch ein echtes Hydrat sich befand, so müßte es $3\,(ZrO_2H_2O$ oder $4\,(ZrO_2)H_2O$ gewesen sein[1]).

R. Ruer hat ausführlich untersucht, wie die durch Dialyse bereiteten Sole von Zirkonsäure und von Metazirkonsäure und die hydrolysierten Lösungen von Zirkonsalzen (die letztere um so mehr, je mehr Metazirkonsäure gebildet ist) sich verschieden verhalten gegenüber Reagenzien wie Oxalsäure, oxalsaures Ammoniak, Natriumsulfat, Schwefelsäure, Salzsäure, Überschuß des Fällungsmittels usw., was die Löslichkeit, die Präzipitierbarkeit usw. angeht (siehe Ruer S. 282 bis 296). Doch scheint es mir, daß alle diese Differenzen mehr auf eine Modifikation im Bau des Hydrosols und Hydrogels[2]) — größere Dichte, Wasserverlust usw. — weisen als auf die Bildung eines zwei-

[1]) Es ist bis jetzt nicht streng zu beweisen, daß in der Metazirkonsäure, in irgendeinem Stadium ihrer Bildung, kein Hydratwasser anwesend ist. Wenn das wohl der Fall wäre, dann ist unbekannt, wieviel Wasser als Gelwasser, wieviel als Hydratwasser zu betrachten ist. Wenn man weiter annimmt, daß das Hydrogel der Metazirkonsäure bei höheren Temperaturen in eine feste Lösung übergeht, dann ist es wahrscheinlich, daß dieser Übergang allmählich stattfindet.

[2]) Diese Änderung im Bau muß die Folge sein von einer Änderung der Molekularkräfte zwischen den Teilchen: 1. der Lösung, 2, des Sols oder des Gels, 3, zwischen den Teilchen von beiden.

ten Hydrats. Man denke an die Hydrogele des Eisenoxyds, des Aluminiumoxyds, des Zinnoxyds usw. Je mehr diese durch längeres Verbleiben unter Wasser oder durch die Zeit allein, durch Wasserverlust bei niederen Dampfdrucken, durch Erhitzung auf höhere Temperaturen, dichter geworden und modifiziert sind, um so schwerer löslich sind sie in Säuren geworden.

Alle diese Beobachtungen und Betrachtungen scheinen es annehmbar zu machen, daß die Bildung der Metazirkonsäure aus Zirkonsäure auf der kontinuierlichen Modifikation beruht, welche das von Druck und Temperatur kontinuierlich abhängige Hydrogel in seinem kolloiden Bau erfährt, wobei es Absorptionsvermögen verliert und (unter sonst gleichem Druck und gleicher Temperatur) wasserärmer wird. Darin kommt es mit anderen Hydrogelen, von SnO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 usw. überein.

Die Hypothese, daß Metazirkonsäure entsteht durch eine kontinuierliche Modifikation der Zirkonsäure, und daß sie in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften sich bei der gewöhnlichen Temperatur verhält wie ein Hydrogel und bei höheren Temperaturen wie eine feste Lösung, diese Hypothese scheint mir mehr zu versprechen (wie auch für die Metazinnsäure und alle dergleichen kolloiden Oxyden) als die Hypothese, daß bei ihrer Bildung ein Gemisch entsteht von echten Hydraten, welche einer chemischen Formel entsprechen und sprungweise ineinander übergehen[1]). Es ist sehr erwünscht, daß die Hydrogele und die kristallinischen Hydrate, welche bei Erhitzung amorph werden und sich dann als feste Lösungen zu betragen scheinen, mit Rücksicht auf diese beiden Hypothesen näher untersucht werden. Dabei kommt die Frage in Betracht, ob amorphe Pyrohydrate als chemische Verbindungen bestehen können.

In der obigen Untersuchung habe ich versucht, einen Beitrag zu geben zur Unterscheidung der kristallisierbaren Hydrate (als chemische Verbindungen) von den Hydrosolen und Hydrogelen, welche als Absorptionsverbindungen zu betrachten sind. Die Zirkonsäure und sogenannte Metazirkonsäure ergaben ein Beispiel der Modifikationen, welche ein Hydrosol oder Hydrogel erfahren kann, wodurch sein Wassergehalt und sein Absorptionsvermögen kontinuierlich geändert werden.

[1]) $ZrO_2 . 2H_2O$ in ZrO_2H_2O und ZrO_2H_2O in $3ZrO_2 . 2H_2O$.

O. Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der Hydrogele bei ihrer Entwässerung und Wiederwässerung.[1]
(Die Absorption. X)

Im Jahre 1908 habe ich in Zeitschr. f. anorg. Chem. (S. 225 bis 247) Betrachtungen über die von G. Tschermak angenommenen Kieselsäuren gegeben, welche er aus zeolithischen Natursilikaten mit Salzsäure abgeschieden hatte. Die Vergleichung mit den aus Wasserglaslösung abgeschiedenem Hydrogel von Kieselsäure machte es mir wahrscheinlich, daß die von Tschermak beobachteten Knickpunkte in den Entwässerungskurven der Hydrogele sehr variabel sind und kein Recht geben, daraus eine chemische Formel für die Kieselsäure und für das Silikat, woraus es abgeschieden war, abzuleiten. Ich teilte dabei meine Absicht mit, eine Untersuchung zu machen über das Hydrogel, das nicht aus einer Wasserglaslösung, sondern aus einer wahren chemischen Verbindung abgeschieden war (wie die kristallinischen Silikate gewesen waren, die Tschermak benutzt hatte), und zwar zuerst aus der chemischen Verbindung $SiCl^4$. Dieser hatte Tschermak einen Knickpunkt gegeben, welcher der Formel $SiO_2 . 2\,H^2O$ entsprach. Diese Untersuchung habe ich jetzt vollendet; sie hat ziemlich viel Zeit in Anspruch genommen, jedoch einige neue Ergebnisse geliefert.

Ich habe damit gleichzeitig eine nähere Untersuchung über die Trübung des Gels verknüpft, beim Punkte der Entwässerungskurve (Dampfdruck und Wassergehalt als Koordinate), den ich Umschlagspunkt genannt habe (Punkt O), welche Trübung beim Punkte O_1 wieder verschwunden war)[2] und zweitens eine Unter-

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 62, 1 (1909).

[2] Ich sprach früher den Wunsch aus, näher zu untersuchen, an welchem Punkte der Entwässerungskurve die Trübung ihr Maximum erreichte und den Wassergehalt und Dampfdruck auf dem Kurventeil von O bis O_1 noch genauer zu bestimmen.

suchung über den Zusammenhang dieser Trübungserscheinung beim Umschlagspunkte mit der Porosität des Gels, welche an einem gewissen Punkte der Kurve nach dem Umschlag auftritt. Die Untersuchung des aus $SiCl_4$ bereiteten Gels, welches ich forthin Gel B nenne, lehrte, daß es modifiziert und von dem frischen Gel A_1 [1]) bedeutend verschieden war. Es war daher von Interesse zu untersuchen, mit welchem Hydrogel A_3, A_5 oder A_7 es am meisten übereinkam. Bei der Untersuchung hatte sich herausgestellt, daß es am meisten übereinkam mit einem durch Bereitungsweise und Alter stark modifizierten Gel. Nun hatte ich noch zu meiner Verfügung ein Gel A_5, das vor 17 Jahren bereitet und solange aufbewahrt, also sehr alt geworden war (Gel C). Schließlich konnten alle die beobachteten Erscheinungen bei der Entwässerung des Hydrogels in ihrem Zusammenhang betrachtet werden.

Das Folgende enthält also die Untersuchungen und Betrachtungen:

I. Über die Ent- und Wiederwässerung des frischen Hydrogels A_1, namentlich nach dem Umschlag.

II. Über die Ent- und Wiederwässerung von Gel B aus $SiCl_4$ bereitet.

III. Über die Ent- und Wiederwässerung von Gel C aus A_5, 17 Jahre alt, bereitet.

IV. Über die Ansichten von F. Rinne.

V. Zusammenfassung der Untersuchungen über die Ent- und Wiederwässerung der Hydrogele.

I. Die Ent- und Wiederwässerung des frischen Gels A_1, namentlich nach dem Umschlag.

Das Gel wurde bereitet wie früher beschrieben.[2]) Dadurch erhielt ich einen schwach zusammenhängenden Klumpen einer sehr dünnen Gallerte. Davon wurden mit einem Spatel zwei kubusförmige Stücken (I und II) vorsichtig abgestochen, auf zwei gläserne Bretter oder Platten gelegt, und täglich gewogen.

---

[1]) Wie früher nenne ich die Gele aus Wasserglaslösung bereitet A_1 bis A_7, je nachdem sie bereitet sind aus einer Lösung von 1—7 g Mol. SiO_2 in 100 g Mol. Wasser.

[2]) s. S. 205.

I	II
9,8 g enthaltend:	17,18 g enthaltend:
4,8 mg Mol. ($SiO_2 \cdot 124\,H_2O$)	7,8 mg Mol. ($SiO_2 \cdot 124\,H_2O$)

Die Platten wurden an einem staubfreien Ort zuerst an die Luft gestellt, später unter einen Dampfdruck von 9 mm. Die Stücke wurden erst noch schöner durchsichtig als sie schon waren, was beweist, daß der Zusammenhang der Flocken, woraus sie ursprünglich bestanden, noch inniger geworden war. Jedoch waren sie noch opalisierend, und bestanden also noch aus zwei Phasen in inniger Mischung.

Der Gang der Entwässerung entsprach ganz der Beschreibung, welche ich früher gegeben habe. In der ersten Periode während zwei Tagen war noch etwas freies Wasser auf den Stücken sichtbar, das aus dem Klumpen geflossen war. Dieses verdampfte verhältnismäßig schnell. In der weiteren Periode verdampfte das Wasser

	I.	II.
während	13 Tagen	14 Tagen
in einer Menge in 24 Stunden regelmäßig abnehmend:	von 8 bis 4 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2	von 6 bis 3 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2

In der dritten Periode war die Verdampfung stark abnehmend und betrug

während	6 Tagen	6 Tagen
in 24 Stunden . . .	4 bis 0,25 Mol. H_2O	3 bis 0,3 Mol. H_2O

Bei der weiteren Entwässerung, die langsam stattfand, unter einem Dampfdruck von 9 mm und danach von 8 mm, ergab es sich, daß der Umschlag bei I noch nicht stattgefunden hatte, indem der Wassergehalt auf 2,5 H_2O gesunken war. Wohl fand der Umschlag bei I statt als der Dampfdruck erniedrigt war auf 7 mm und der Wassergehalt auf 2,05 H_2O. Zwischen den Grenzen von

2,5 und 2,05 Wassergehalt,
8 und 7 mm Dampfdruck

lag also der Umschlagpunkt O.

Um diesen Punkt genauer zu bestimmen, wurde Gel II unter verdünnte Schwefelsäure stetig zunehmender Stärke im Exsikkator gestellt, und jedesmal aus dem Gewichtsverlust des Gels ihr Wassergehalt abgeleitet. Dabei wurde außerdem beobachtet: 1. daß bei jeder Druckverminderung der Wassergehalt nach wenigen Tagen bis

auf 1 mg in 24 Stunden abgenommen hatte und danach höchst gering blieb; 2. daß bisweilen wieder eine Zunahme des täglichen Wasserverlustes stattfand; 3. daß dieser labile Charakter des Umschlages sich kurz vor oder kurz nach dem Umschlage zeigte. Diese Beobachtungen beweisen, daß die kleinen Verluste, die beim Annähern des Verdampfungsstillstandes noch stattfinden, einer kleinen Modifikation des Gelgewebes zugeschrieben werden müssen. Darum wurde bei den folgenden Versuchen zu einem niedrigeren Druck übergegangen, sobald der Wasserverlust auf $\pm$ 1 mg gesunken war.

Um den Druck zu erniedrigen, wurde in der folgenden Versuchsreihe die verdünnte Schwefelsäure von zunehmender Stärke (zunehmendem spezifischen Gewicht) in den Exsikkator gebracht und das Gel II darüber gestellt. Der Gang der Entwässerung erhellt aus der folgenden Tabelle

(Siehe Tabelle I und II. S. 522).

Es ergibt sich also, daß das Maximum der Trübheit beim frischen Gel A_1 unter einem Dampfdruck von $\pm$ 6,8 mm in 14 Tagen erreicht wird, und daß der Wassergehalt indessen nur $\pm$ 0,6 H_2O gesunken ist. Die Trübheit ist wieder verschwunden, wenn der Dampfdruck auf 6 mm erniedrigt und der Wassergehalt auf $\pm$ 1,0 H_2O herabgekommen, also $\pm$ 1,0 Mol. H_2O gesunken ist.

Falls der Umschlag länger ausbleibt und bei einem niedrigeren Dampfdruck und niedrigeren Wassergehalt auftritt, dann muß auch die Trübheit eher verschwinden und der Kurventeil zwischen O und O_1 kürzer werden. Das Gel muß dann schneller hell werden. Ich habe das auch früher konstatiert. Ja, es ist mir früher vorgekommen, daß bei einem frischen Gel A_1, das schnell entwässert war, kein Umschlag beobachtet wurde, wie die folgende Tabelle ergibt.

Tabelle III.

Dampfdruck in mm	Wassergehalt auf 1 Mol. SiO_2	Zeit	Aussehen des Gels
6	1,6 H_2O	während 2 Tagen	durchsichtig
5	1,45 H_2O	„ 2 „	„
4	1,2 H_2O	„ 2 „	„

Es wäre jedoch möglich gewesen, daß in dieser Zeit, namentlich beim Dampfdruck von 5 und von 4 mm, eine Trübung während des Abends oder der Nacht stattgefunden hatte, jedoch muß sie

Tabelle I.

Vor dem Umschlage.

Dampfdruck	Spez. Gew. der Schwefelsäure im Exsikkator	Wassergehalt des Gels II
Im Anfang:		
1. 8 mm	1,285	$SiO_2 \cdot 2{,}39\ H_2O$
Nach 3 Tagen Stillstand angenähert		$SiO_2 \cdot 2{,}26\ H_2O$
Nach weiteren 3 Tagen eine kleine Zunahme des Wasserverlustes beobachtet	—	$SiO_2 \cdot 2{,}15\ H_2O$
Nach 5 Tagen wieder dem Stillstand angenähert	—	$SiO_2 \cdot 2{,}09\ H_2O$
2. 7,75 mm	1,295	$SiO_2 \cdot 2{,}04\ H_2O$
3. 7,5 mm	1,30	$SiO_2 \cdot 2{,}02^5\ H_2O$
4. 7,25 mm	1,31	$SiO_2 \cdot 1{,}99\ H_2O$
5. 6,9 mm. Der Umschlag hat stattgefunden	1,315	$SiO_2 \cdot 1{,}94\ H_2O$

Tabelle II.

Nach dem Umschlage.

Dampfdruck	Spez. Gew. der Schwefelsäure im Exsikkator	Wassergehalt des Gels
6,9 mm	—	
Nach 8 Tagen der Wassergehalt gesunken auf	—	$SiO_2 \cdot 1{,}8\ H_2O$
In 2 Tagen dem Stillstand angenähert		
6. 6,77 mm	1,32	
Nach 6 Tagen Maximum der Trübung	—	$SiO_2 \cdot 1{,}5\ H_2O$
Nach weiteren 6 Tagen	—	$SiO_2 \cdot 1{,}35\ H_2O$
Nach weiteren 2 Tagen dem Stillstand angenähert	—	
7. 6,45 mm	1,331	
Nach 4 Tagen die Trübung sehr abgenommen	—	$SiO_2 \cdot 1{,}16\ H_2O$
In 2 weiteren Tagen dem Stillstand angenähert	—	
8. 6,05 mm	1,339	
Nach 3 Tagen hell durchscheinend geworden	—	$SiO_2 \cdot 1{,}0$ (beinahe)
9. 5,35 mm	1,367	
Nach 4 Tagen	—	$SiO_2 \cdot 0{,}70\ H_2O$
10. 0 mm	1,85	$SiO_2 \cdot 0{,}24\ H_2O$

dann sehr kurz gedauert haben und bald vorübergegangen sein. Das Gel ist jedenfalls entweder kontinuierlich oder fast kontinuierlich ohne Umschlag wieder homogen geworden. Das kann allein bei frischen Gelen stattgefunden haben, welche schnell entwässert wurden und so wenig wie möglich Modifikationen erfahren hatten. Das Mizellengewebe ist in diesem Falle am dünnsten sowohl bei der ersten als bei der zweiten Koagulation.

Was nun das Entstehen der Poren anbetrifft, so habe ich aufs neue beobachtet, daß vor dem Umschlage keine Hohlräume entstanden sind; daß sie dagegen wohl zu beobachten sind, sobald der Umschlag stattgefunden hat, jedoch erst noch in kleiner Zahl. Diese Zahl nimmt zu zwischen O und O_1, sobald die Mikroporen und Mikrokanälchen entstanden sind.

Wenn das Wasser aus dem Gel zwischen O und O_1 verdampft und die Zahl der Poren zugenommen hat, so müssen die Gelteilchen in der homogen gewordenen Masse, um die Poren hin, zusammengeflossen sein, und also noch eine gewisse Beweglichkeit behalten haben. Diese muß um so größer sein, je nachdem der Kurventeil OO_1 kürzer oder der Umschlag ausgeblieben ist (siehe darüber S. 539).

II. Die Ent- und Wiederwässerung des Gels aus $SiCl_4$ bereitet.

Diese Bereitung geschah auf dreierlei Art.

a) Durch Eintröpfeln von einigen Grammen (5 g) $SiCl_4$ in Wasser (50 ccm). Dabei schied sich gleich eine Kieselsäuregallerte in dicken und dichten Flocken aus. Sie wurden mit viel Wasser per Dekantationem ausgewaschen.

b) Durch langsames Eintröpfeln von $SiCl_4$ in kalt gehaltenes Wasser, in kleinen Mengen, jedesmal abwartend bis die Flüssigkeit genügend abgekühlt war. Eine gewisse Menge Hydrogel schied sich gleich ab. Die übrigbleibende Flüssigkeit wurde gleich abgegossen und zur Seite gestellt. Nach wenigen Stunden war sie spontan koaguliert zu einer dünnen Gallerte.

c) Es ergab sich also, daß nach der momentanen Abscheidung von b noch eine bedeutende Menge Kieselsäure in kolloider Lösung als Sol geblieben war, und nach kurzer Zeit ein Gel c gebildet hatte. Dieses Gel c wurde mit einem Stab geklopft und mit Wasser gerührt, wobei viel Sol ausgetrieben wurde und mit viel Wasser, jedesmal nach Absetzung des Gels und Abgießung des Wassers, ausgewaschen.

Das Auswaschen wurde bei den drei Gelen a, b, c so lange fortgesetzt, bis die Reaktion auf Salzsäure verschwunden war.

Die Flocken von Gel c wurden auf einem Filtrum gesammelt und zum Ausströpfeln hingestellt. Ebenso wie beim aus Wasserglas bereiteten Gel A_1 war nach zwei Tagen aus den Flocken ein zusammenhängender Klumpen von drillender Gallerte entstanden. Davon wurden vorsichtig kubusförmige Stücken mit einem Spatel abgestochen.

Als diese Gele in Untersuchung gezogen wurden, enthielten sie noch:

a) $\pm$ 40—30 % Wasser
b) $\pm$ 55—50 „ „
c) $\pm$ 60—55 „ „

1. Der Umschlag.

Diese Erscheinung fand bei Gel c viel früher statt als bei Gel A_1. Sie wurde sehr abhängig befunden vom Dampfdruck, worunter die Entwässerung statthatte. Ebenso der Punkt, wobei die Verdampfung und der Wasserverlust gering geworden und zu einem Minimum herabgekommen waren, und also einem Knickpunkt nach Tschermak angenähert war.

Die Verdampfung von c wurde fortgesetzt bis sich, bei einem Dampfdruck von 10,5 oder von 9 mm, ein weißer Punkt auf der Oberfläche zu zeigen anfing, was geschah

bei a, indem das Gel noch 30—25 Mol. H_2O (= 88 %) auf 1 Mol. SiO_2 enthielt,

bei b desgleichen (unter einem Dampfdruck von 9 mm),

bei c, indem das Gel noch $\pm$ 10 Mol. H_2O (= 75 %) unter einem Dampfdruck von 9 mm enthielt.

Die Mengen von 30—25 Mol. und von 10 Mol. H_2O entsprechen nicht dem Wassergehalt jedes der Stücke, sondern dem Gehalt der gesamten Stücke.

Bei der weiteren Verdampfung ergab es sich, daß die Austrocknung unregelmäßig stattfand, namentlich bei a und b, so daß die Entwässerung kleiner Gelstücke sehr verschieden weit fortgeschritten war. Denn die Flocken von a und von b waren nach ihrer Bereitung nicht zusammengeflossen; was bei c wohl der Fall war. Außerdem waren die Stückchen von a und von b von ungleicher Größe, indem c anfänglich nur aus einem Stück bestand. Darum war die Verdampfung von c zuerst viel regelmäßiger und trat der Umschlag

viel später ein. Die Gelteilchen von c verloren zwar Wasser zuerst an ihrer Oberfläche, aber sogen viel besser als a und b Wasser aus der tiefer liegenden Schicht auf. Schließlich ist es möglich, daß die physische Konstitution des Gewebes von c etwas verschieden war von der Konstitution von a und von b, und daß diese Differenz Einfluß hatte auf die Kraft, womit das Wasser im Gel gebunden war und also auch auf die Labilität der Umschlagserscheinung.

Ein großer Unterschied zwischen Gel A_1 und Gel B ist, daß der Umschlag bei B unter einem viel höheren Dampfdruck statt hat, und daß dabei auch der Wassergehalt des Gels viel höher ist. Von der ersten Erscheinung der Trübung, bis sie sich auf dem ganzen Gel ausgedehnt hatte und ein Maximum erreicht, kam früher bei A_1 der Wassergehalt nur herab von $\pm$2,0 Mol. H_2O bis 1,5 Mol. H_2O, aber jetzt bei

B a von $\pm$30 bis $\pm$11 H_2O,
B b ebenso,
B c von $\pm$11 bis $\pm$4,5 H_2O.

Man berücksichtige dabei, daß dieser Wassergehalt bei c den Gehalt aller Teile des Gels angibt, dagegen bei a und b unregelmäßig verbreitet war.

2. Vollendung des Umschlages.

Die dafür benötigte Zeit ist bei A_1 nicht viel verschieden von B, denn sie betrug bei A_1 einzelne Tage und bei B wurde eine Zeit von 4—5 Tagen beobachtet. Sobald das Maximum der Trübung erreicht ist, verdampft das Wasser mit einer noch stärker abnehmenden Geschwindigkeit.

3. Das Aufhören der Verdampfung.

Wenn die Einschrumpfung aufhört, wird der Gewichtsverlust durch Verdampfung so gering, daß es für die Probemengen in a, b und c nur $\pm$1 mg in 24 Stunden betrug. Dieser Punkt lag also in der Nähe eines Knickpunktes von G. Tschermak. Wie abhängig dieser Punkt vom Dampfdruck ist, erhellt aus der folgenden Tabelle, worin p angibt den Punkt der Entwässerungskurve, wobei der Wasserverlust stark abnahm, und q den Punkt, wobei der Stillstand in der Verdampfung annähernd erreicht wurde.

Tabelle IV.

Gele B bereitet nach a, b, c	Dampfdruck 10,5 mm	Dampfdruck 9 mm	Dampfdruck 8 mm
	Wassergehalt p—q	Wassergehalt p—q	Wassergehalt q
a (3 Proben)	3,6—3,3 Mol. H_2O	2,5 Mol. H_2O	1,5 Mol. H_2O
b (3 Proben)		2,6—2,4 Mol. H_2O	2,0 Mol. H_2O
c (3 Proben)		2,6—2,4 Mol. H_2O	2,1 Mol. H_2O

Die Punkte p entsprechen am meisten den Knickpunkten von G. Tschermak. Er berechnete für das Gel aus $SiCl_4$ bereitet einen Knickpunkt zwischen 30,50 und 37,25 % H_2O, oder 1,92 und 1,98 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2, gelegen. Die Zahlen p in der obigen Tabelle geben Werte von 3,0—2,6 Mol. H_2O, also viel höher als $2H_2O$. Die Zahlen q differierten noch mehr untereinander (von 3,3—1,5 Mol. H_2O), je nach Bereitung und Dampfdruck.

Tschermak entwässerte seine Gele an der Luft, und der Dampf kann dabei an verschiedenen Tagen zwischen 0,5—10 mm verschieden gewesen sein.

4. Die Einschrumpfung des Gelvolums bei der Verdampfung.

Während bei A_1 die Einschrumpfung des Gelvolumens aufhört, sobald der Umschlag stattgefunden hat, dauern bei B die Verdampfung und die Einschrumpfung noch eine Zeitlang fort. Danach hört auch die Verdampfung auf, oder nähert sich wenigstens einem Stillstand.

5. Der Stillstand in der Verdampfung.

Wenn der Wasserverlust bis auf ± 1 mg in 24 Stunden abgenommen hatte, betrachtete ich dieses als einen Stillstand. Dieser Punkt (q) ist sehr abhängig vom Dampfdruck.

6. Die bleibende Trübheit.

Das Gel B wurde nicht wieder hell nach dem Umschlag bei der weiteren Entwässerung, und besitzt also eine geringe Beweglichkeit. Das gilt nicht allein für a und b, sondern auch für c, obgleich das Pulver von c, nachdem es trocken geworden war, etwas gröber ist als a und b (siehe die Erklärung Seite 538).

7. Die Mikroporen und Mikrokanälchen.

Obgleich diese viel zu klein sind, um unter dem Mikroskop gesehen zu werden, so werden sie sichtbar nach dem Umschlag, wenn

das Gel mit Wasser getränkt wird. Das eindringende Wasser löst wohl zuerst die in den Mikrohöhlen enthaltene, stark verdichtete Luft auf, aber diese dehnt sich bald aus, so daß Luftbläschen sichtbar werden; erst spärlich und klein. Je nachdem die Entwässerung des Gels fortgeschritten ist, und also die Mikrohöhlen sich vermehrt und mehr Luft absorbiert haben, treibt das eindringende Wasser mehr Luft aus, und die Luftblasen werden größer, so daß sie wachsen und entschlüpfen. Wenn der Wassergehalt des Gels allmählich herabkommt bis unter $2\,H_2O$, wird die Entwicklung von Luftblasen heftiger und heftiger.[1]) Als der Dampfdruck und der Wassergehalt auf 3 mm und 1 Mol. H_2O herabgekommen ist, so ist eine Entwicklung von Luftblasen, die riesengroß werden, von allen Seiten sichtbar, wie aus der folgenden Tabelle erhellt.

Tabelle V.

Bereitung des Gels	Dampfdruck in mm	Wassergehalt in Mol. H_2O	Blasenentwickelung
a	9	4,3	Einzelne kleine Luftblasen.
a	9	2,7	Einzelne kleine Luftblasen, wovon wenige entschlüpfen.
c	9	2,6	Einzelne kleine Luftblasen, wovon keine entschlüpfen.
a	9	2,3	Einzelne kleine Luftblasen, wovon keine entschlüpfen.
c	9	2,2	
c	6	1,9	Verschiedene kleine Luftblasen, die wachsen.
c	4	1,56	Viele wachsende kleine Luftblasen, die entschlüpfen.
c	1,8	1,05	Sehr viel Luft, die zu großen Luftblasen wächst.
a, b, c	0	0,35	Heftiges Bombardement von Luftblasen von allen Seiten, die riesenartig wachsen und danach entschlüpfen.

Die Blasen zeigen oft eine Schlangenform, den Kanälchen entsprechend, woraus sie gekommen sind. Auf diese paßt genau die Beschreibung, die ich früher davon gegeben habe.

[1]) Siehe S. 335 u. 336 unter c und d auch für dünnes Porzellan.

8. Der Lauf der Entwässerungskurve.

Diese zeigt bei B keinen Knickpunkt oder Diskontinuitätspunkt, weder bei a nicht, noch bei b oder c nicht, indem die Entwässerung bei 10,5 mm, also bei einem hohen Dampfdruck geschieht. Der Dampfdruck kann selbst noch weniger als 2 mm von dem Druck des bei 15° gesättigten Wasserdampfes verschieden sein bei der Entwässerung, wenn man nur die Zeit für die Erhaltung des Gleichgewichtes lange genug nimmt. Der Anfang der Trübung geht nicht zusammen mit einer stärkeren Zunahme der Krümmung der Kurve. Selbst eine starke Abnahme des Wasserverlustes oder das Aufhören der Verdampfung erzeugt keine Diskontinuität in der Kurve. Alle Änderungen sind kontinuierlich.

Die Kurve, unter einem Dampfdruck von 10,5 mm, läuft zuerst fast horizontal und erhält erst unter einem Wassergehalt von $= 3 H_2O$ und bei 9 mm Dampfdruck eine deutliche Krümmung. Sie endet bei 0 mm Dampfdruck mit einem Wassergehalt von $= 0{,}3$ Mol. H_2O, wie die folgende Tabelle ergibt.

Tabelle VI.

Dampfdruck in mm	Entwässerung: a	Entwässerung: b	Entwässerung: c	Wiederwässerung: c
	Der Gel wird nicht wieder hell			
		Wassergehalt in Mol. H_2O		Wassergehalt in Mol. H_2O
	↓	↓	↓	↓
12,7	—	—	—	2,5[1])
9	—	2,2	—	2,0
8	1,4	2,0	2,2	1,8
6	—	1,8	1,9	—
5	1,1	1,4	1,6	1,5
4	—	1,0	1,1[5]	—
3	—	0,7[5]	0,9	1,0
1,8	0,6	0,6	—	—
0	0,3	0,3	0,3[5]	0,3[5]
				↑

Das Gel B nach der Bereitung c verliert sein Wasser etwas rascher als nach b und c.

[1]) Unter gesättigtem Wasserdampf.

9. Die Umkehrbarkeit der Entwässerungskurve.

Diese ist bei B nicht in allen Hinsichten derjenigen von A_1 gleich, denn B bleibt trübe und wird erst durchsichtig nach Tränkung mit Wasser. Das Absorptionsvermögen ist jedoch ebenso stark geblieben, wie die Zahlen der Wiederwässerung anweisen (Spalte 5 der Tabelle VI).

Die Kurve der Wiederwässerung hat einen regelmäßigen Lauf; die Poren und Kanäle füllen sich allmählich mit Wasser bei der Zunahme des Dampfdruckes, durch Absorption des Wasserdampfes aus der Luft. Ebenso wie die Mikroporen zunehmen bei der Abnahme des Dampfdruckes, füllen sie sich mit Luft bei der Zunahme des Dampfdruckes. Die Stärke der Absorption bewirkt, daß die pulverförmigen Teilchen von Bc so geschwind wieder mit Luft ausgefüllt sind, weil die Luft weniger eingeschlossen ist als bei A_1, welcher bei ganzer Entwässerung über konzentrierter Schwefelsäure zu einem harten Glase geworden ist.

Aus dem Exsikkator an die Luft gebracht, war die Luftblasenentwickelung nach Tränkung mit Wasser unter dem Mikroskop

nach 5 Minuten: sehr vermindert,
„ 10 „ gering,
„ 15 „ sehr gering, selbst wenn das Gel mit heißem Wasser getränkt wurde,
„ 20 „ nicht mehr wahrnehmbar; nur ein einzelnes spärliches Luftbläschen sichtbar.

10. Gang der Entwässerung.

Diese geschah in Übereinstimmung mit der Beschreibung auf Seite 227 und 238 (unter F) gegeben in einer anderen und früheren Abhandlung (Zeitschr. f. anorg. Chem. 59, 225, 1908). So lange noch loses Wasser oben auf der Geloberfläche sich befindet (aus der drillenden Gallerte ausgeflossen), verdampft dieses Wasser verhältnismäßig schnell. Danach verdampft das Wasser aus dem Gel langsamer mit einer kleinen regelmäßig abnehmenden Geschwindigkeit, weil die Bindungskraft des Gels zunimmt. Ferner verdampft das Gelwasser mit einer viel stärker abnehmenden Geschwindigkeit, bis diese Null wird oder wenigstens ein Stillstand der Verdampfung annähernd erreicht wird.[1]) Der

[1]) Die Gele wurden täglich gewogen. Nur von einer der zwölf Proben (5 von a, 4 von b und 3 von c), nämlich von c, gebe ich hier die Zahlen

Gang der Entwässerung entspricht also dem Gang desjenigen vom Gel A_1 und auch vom Gel A_5 (17 Jahre alt), welcher in III behandelt wird und im allgemeinen den Gang von allen früher untersuchten Hydrogelen. Dieser Gang bestätigt meine Vorstellung, daß das Wasser nicht chemisch, sondern physisch gebunden ist.

III. Entwässerungskurve eines alten Gels A_5. Gel C.

Es war jetzt die Frage, ob die Modifikationen[1]) der Gele, wovon die Rede gewesen auf S. 240 der Abhandlung; Zeitschr. f. anorg. Chem. 59 (1908), imstande sind einen Zustand der Gele hervorzubringen, die mit dem Gel B, aus $SiCl_4$ bereitet, mehr oder weniger übereinstimmt. Für diese Untersuchung hatte ich ein Gel A_5 zu meiner Verfügung, das in 1891 bereitet und also 17 Jahre alt geworden war. Es war in einer gläsernen Schachtel aufbewahrt und noch hell durchsichtig und opalisierend geblieben.

---

des Wasserverlustes, um wenigstens den Gang der Entwässerung in einer Probe zu erläutern.

Die Menge SiO_2 in dieser Probe betrug $4^1/_2$ mg Mol. und die Menge Wasser 55 mg Mol. H_2O auf jedes Mol. SiO_2.

In der ersten Periode verdampften in 24 Stunden während 2 Tagen eine Menge von	700 mg 550 „
In der zweiten Periode verdampfte während 8 Tagen, mit einer regelmäßig abnehmenden Geschwindigkeit, in 24 Stunden eine Menge von	440 mg 420 „ 400 „ 380 „ 360 „ 340 „ 310 „ 280 „
In der dritten Periode verdampfte während 5 Tagen in 24 Stunden mit einer viel stärker abnehmenden Geschwindigkeit	396 mg (in 2 Tagen) 115 „ 40 „ 10 „
In der vierten Periode, als der Wassergehalt herabgekommen war auf 2,5 Mol. H_2O, verdampfte noch in 24 Stunden während den folgenden 4 Tagen	5 mg 4 „ 5 „ 1,5 „

[1]) die abhängig sind von der Bereitung aus einer stärkeren Lösung der Kieselsäure, von der Langsamkeit der Entwässerung, und besonders vom Alter der Gele.

Die Entwässerung geschah unter hohem Dampfdruck, 10,5 und 10 mm, also nur 0,2 und 0,7 mm unter dem Dampfdruck des gesättigten Wasserdampfes bei 15° C.

Trotz dieses hohen Dampfdruckes fing die Trübung sich schon zu zeigen an durch die Bildung der ersten weißen Stellen bei einem Wassergehalt von $\pm 7{,}7$ und $\pm 4{,}7$ H_2O.

Der Wassergehalt bei der Entwässerung und Wiederwässerung war wie folgt:

Tabelle VII.

Dampfdruck in mm	Entwässerung Mol. H_2O		Wiederwässerung Mol. H_2O ↑
12,7 (gesätt. Wasserdampf)	—		3,0
10,6	↓		1,50
9	2,07		1,10
8	0,82		0,74
6	0,53		0,54
5	0,47		0,50
4	0,42		0,43
3	0,37		0,4
1,8	—		↑
0	0,2	→	0,2

(S. Tabelle VIII, S. 532.)

Es ergibt sich hieraus, daß bei einem sehr alten Gel A_5, bei dem die Bereitung und namentlich die Zeit eine große Modifikation hervorgebracht hat, der Umschlagspunkt unter einem Dampfdruck von 10 mm verfrüht kann werden bis zu einem Wassergehalt von 7,7 H_2O, und unter einem Dampfdruck von 10,5 mm bis zu einem Wassergehalt von 4,7. Auch ist der Umschlag erst vollendet, wenn der Wassergehalt herabgekommen ist resp. auf 2,8 und 3,2 H_2O. Auch ergibt es sich, daß der Stillstand eintritt, wenn der Wassergehalt resp. 2,7 und 3,2 H_2O beträgt. So abhängig ist der naheliegende Knickpunkt von Tschermak auch für das alte Gel A_5 von dem Dampfdruck.

Es ist hierdurch bewiesen, daß die Modifikationen, welche die Gele durch die schon oft erwähnten Ursachen erfahren, den Übergang von A_1 in Gel B bewirken.

Die Verdampfung nähert sich bei dem Dampfdruck von 9 mm (in der Tab. VIII, S. 532), also ungefähr bei dem gewöhnlichen Dampfdruck der Luft, einem Wassergehalt von 2,2 Mol. H_2O. Dieser Gehalt entspricht einem Knickpunkt mit 0,2 Mol. H_2O mehr als der Tschermaksche Knickpunkt von $2H_2O$, nämlich 39,75 % statt 37,5 %.

Tabelle VIII.

	Gel A_5 (I)	Gel A_5 (II)
	unter dem Dampfdruck von 10 mm	unter dem Dampfdruck von 10,5 mm
	3,561 g mit 3,77 mg Mol. SiO_2	3,970 g mit 4,2 mg Mol. SiO_2
Wassergehalt auf 1 Mol. SiO_2 beim Anfang	50 Mol. H_2O	50 Mol. H_2O
Wassergehalt regelmäßig abnehmend	von 50—7,7 Mol. H_2O während 8 Tagen	von 50—4,7 Mol. H_2O während 18 Tagen
der Umschlag fängt an mit einz. weißen Punkten	am 9. Tage bei 4,7 Mol. H_2O	am 19. Tage bei 4,7 Mol. H_2O
der Wassergehalt nimmt sehr stark ab	vom 9 bis zum 12. Tage bei + 5—2,8 H_2O	vom 19. bis zum 24. Tage bei + 4,7—3,2 H_2O
Gel ganz weiß	am 12. Tage	am 26. Tage
Stillstand in der Entwässerung angenähert	am 14. Tage bei 2,65 H_2O	am 26. Tage bei 3,15 H_2O
		unter dem Dampfdruck von 10 mm
Wassergehalt des Gels abnehmend		während 8 Tagen von 3,15—2,8 H_2O
	unter dem Dampfdruck von 9 H_2O	
Wassergehalt abnehmend	während 4 Tagen von 2,65—2,2 H_2O	während 4 Tagen von 2,8—2,2 H_2O
Stillstand in der Entwässerung angenähert	bei 2,15 H_2O	bei 2,15 H_2O
	unter dem Dampfdruck von 8 H_2O	
Wassergehalt abnehmend	während 2 Tagen von 2,15—0,8 H_2O	während 4 Tagen von 2,15—0,8 H_2O

Außerdem wird dieses Gel ebensowenig wie das Gel B, das aus $SiCl_4$ bereitet wir, bei der Entwässerung wieder durchsichtig; die Opakheit ist, bei einem Wassergehalt von 1 Mol. H_2O und darunter, etwas weniger trübe. Das Gel bleibt jedoch undurchsichtig. Die Beweglichkeit ist also gering geblieben.

Die Beobachtungen über das Entstehen und die Vermehrung der Mikrohöhlen bei der Entwässerung nach dem Umschlag unter abnehmenden Dampfdrucken sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle IX.

Beobachtung der Mikroporen bei abnehmendem Dampfdruck nach Tränkung des Gels in Wasser.

Dampfdruck in mm	Wassergehalt in H_2O	Gel A_5 (I)	Gel A_5 (II)
10,5	4,7		eine einzelne Luftblase entweicht
10	2,8		spärlich Luftblasen, wovon einzelne entschlüpfen
10	2,7	einzelne kleine Luftblasen, keine entschlüpfen	
9	2,3		von allen Seiten erschienen Luftblasen, die wachsen, viele entschlüpfen
9	2,1	mehr Luftblasen erscheinen	Entwicklung von Luftblasen von allen Seiten
8	0,8	viele wachs. Luftblasen, die an den Seiten entschlüpfen	Bombardement von riesenartig wachsenden Luftblasen
6	0,5	Bombardement von wachsenden und entschlüpfenden Luftblasen	ebenso

Wir können jetzt wohl den Schluß ziehen, daß die früher von mir untersuchten modifizierten Gele A_3, A_5, A_7, welche langsam entwässert und älter geworden waren, und damals höhere und früher eintretende Umschlagspunkte gezeitigt haben, einen Übergang bildeten vom Gel A_1 zum Gel B.

IV. Die Untersuchungen von F. Rinne und F. Cornu.

F. Rinne hat beobachtet, daß gewisse zeolithische Silikate nach ihrer Zersetzung durch Salzsäure Hydrogele von SiO_2 geben, die noch Polarisationserscheinungen unter dem Mikroskop zeigen, und hat die Frage gestellt, inwieweit diese Erscheinungen mit der chemischen Verbindung des Silikats im Zusammenhang stehen. Denn hierin wäre ein Grund zu finden, um aus dem Wassergehalt eines solchen Gels, insoweit sein Wasser stark gebunden wäre, ein

wahres Hydrat der Kieselsäure abzuleiten, und aus diesem Hydrat wieder eine chemische Formel des betreffenden Silikats.

Nun fand F. Rinne[1]) zwar bei einigen zeolithischen Silikaten, wie Natrolith und Analcim (ich nenne diese Silikate a), daß das daraus durch Salzsäure abgeschiedene Gel keine optischen Erscheinungen ergibt, sondern isotrop ist, und daß die Spaltblättchen oder Schliffe einen formlosen Schleim bilden. Dagegen geben andere zeolithische Silikate wie Heulandit, Brewsterit, Desmin, Harmotom (ich nenne sie b) durch Zersetzung mit Salzsäure eine pulverförmige Kieselsäure, welche Polarisationserscheinungen zeigt. Sie müssen daher am besten gleich nach der Zersetzung mit Salzsäure untersucht werden. Wieder andere zeolithische Silikate, wie Philipsit, Chabazit (c), bilden einen Übergang von den Silikaten a nach den Silikaten b. Der Zusammenhang der Gele ist am losesten bei a, so daß er ganz verfließt; er ist bei b merklich haltbarer, so daß das Gel erhitzt werden kann, selbst bis zur Glühhitze, ohne daß der Zusammenhang ganz verloren geht. Enthält das Gel jedoch nach einer Abscheidung mit Salzsäure noch viel Wasser, dann ist die Polarisationserscheinung sehr schwach und erscheint besser nach dem Glühen.

Jedoch ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Polarisationserscheinungen nur optische Anomalien sind, und daß das Hydrogel von Kieselsäure isotrop ist und aus sich selbst keine doppelte Brechung erzeugt. Glas wird durch Drücken und Ziehen auch doppeltbrechend. Der molekulare Zusammenhang der Teilchen kann in isomorphen Gemischen Spannungen und daher Polarisationserscheinungen hervorrufen. Die Hydrogele b können, wie Rinne selbst aussagt, als Pseudomorphosen betrachtet werden, welche noch eine Struktur zeigen, die für optische Richtungsdifferenzen maßgebend ist. Die optischen Eigenschaften des durch Salzsäure abgeschiedenen Gels können nach Rinne auf diese Weise auf einen gewissen Zusammenhang mit dem ursprünglichen Silikat weisen oder wenigstens daran erinnern. Man kann doch nicht annehmen, daß noch Reste des Silikats in dem Gel sind, welche die optischen Erscheinungen hervorbringen.

Nach F. Rinne hat F. Cornu[1]) die Kontraktionsfiguren der Kieselsäure studiert, welche sich bei der Einwirkung von Säuren auf Zeolithen bilden. Er findet diese Kieselsäure isotrop. Das Entstehen der Kontraktionsfiguren ist abhängig von der Konzentration

[1]) Centrbl. f. Mineral. usw. 1902, 594.

der Säure und von der Zeitdauer der Einwirkung. Sie können die Entstehung von regelmäßigen Kontraktionsrissen verursachen. Diese Risse lassen in ihren Symmetrieverhältnissen einen Zusammenhang mit dem Kristallsysteme des Minerals erkennen. Sie gehen parallel an bestimmten (vorhandenen oder möglichen) Flächen des Minerals. Der Kristallbau wird durch die Einwirkung der Säure nicht völlig zerstört, sondern nur gelockert. Das Erstehen der Figuren erfolgt durch die Auslösung von Spannungen, hervorgerufen durch den Substanzverlust des Minerals bei der Behandlung mit Säuren, als auch zufolge des Wasserverlustes beim Eintrocknen der Kieselsäure Häute.

Es kommt mir also vor, daß diese optischen Erscheinungen von Rinne und Cornu noch keine Stütze sind für die Hypothese, daß die Formel des Gels seinem Wassergehalt nach, mit der Formel des Silikats übereinkommt.

V. Zusammenfassung.

Auf Begründung der früher und jetzt mitgeteilten Untersuchung meine ich die folgende Vorstellung (oder das folgende Bild) von dem Prozeß der Entwässerung und Wiederwässerung der Hydrogele, namentlich der Kieselsäure, geben zu können.

Den Unterschied zwischen einer wahren Lösung (1.), einem Sol (2.) und einem Gel (3.), bringe ich hier noch einmal kurz in Erinnerung.

1. Eine wahre Lösung besteht nur aus einer flüssigen Phase und ist homogen.

2. Ein Sol ist heterogen und besteht aus zwei flüssigen Phasen; es ist ein ziemlich durchscheinendes Gemisch von beiden Phasen, welche meistens (wenn nicht immer) in Flüssigkeit (Liquidität) verschieden sind und ein verschiedenes lichtbrechendes Vermögen besitzen. Ein Sol opalisiert und erzeugt die bekannte Erscheinung von J. Tyndall. Die zweite flüssige Phase kann größere und dem festen Zustand etwas näherstehende Teilchen bilden, welche je nachdem mehr opalisieren.

3. Ein Gel ist stärker heterogen als ein Sol. Es entsteht auf einmal durch die Abscheidung eines mizellaren Gewebes im Sol.[1]) Die zwei Phasen sind dann noch mehr voneinander getrennt als im Sol und die Opaleszenz ist stärker geworden, obgleich das Ganze

[1]) Die Formelemente des Gewebes nenne ich nach A. E. Nägeli Mizellen.

bei durchfallendem Lichte noch durchscheinend geblieben ist. Die größere Abscheidung der beiden Phasen bildet die Gerinnung oder Koagulation des Sols zu einem Gel. Zwischen dem Gewebe ist Sol eingeschlossen, welches Sol wahrscheinlich weniger von der kolloiden Substanz kolloid gelöst hält, als das erste Sol. Je nachdem die wahre Lösung, woraus das Sol und später das Gel sich gebildet hat, konzentrierter gewesen ist, sind die Mizellen des Gewebes größer, weniger flüssig und ist das Ganze weniger durchsichtig und stärker opalisierend.

Die Schlüsse der Untersuchungen sind weiter die folgenden:

1. Die Entwässerung des Hydrogels zeigt zwei sehr merkwürdige Erscheinungen, nämlich eine Trübung des Gelgewebes und das Wiederverschwinden dieser Trübung, und zweitens das Entstehen von Mikrohöhlen in diesem Gewebe, beide in einem gewissen Stadium der Entwässerung.

2. Das Wasser ist in den Gelen nicht chemisch, sondern physikalisch gebunden. Damit stimmt überein der Lauf der Entwässerungskurven derselben, die keine Sprünge im Wassergehalt und im Dampfdruck ausweisen, sondern einen kontinuierlichen Gang besitzen. Die Geschwindigkeit, womit das Wasser aus dem Gel verdampft, ist (ceteris paribus was die Masse und die Oberfläche anbetrifft) 1. von der Kraft abhängig, womit das Wasser von den kolloid gelösten Solteilen und von den kolloiden Gelteilen gebunden ist, 2. von dem Dampfdruck, worunter das Gel entwässert wird. Der Gang der Verdampfung des Gelwassers entlang der Entwässerungskurve (siehe die Bemerkung auf S. 527 u. 529) ist der folgende:

In der ersten Periode verdampft das lose auf dem Gel liegende Wasser schnell, weil die Anziehung des Gels auf dieses Wasser noch Null oder noch höchst gering ist. In der zweiten Periode geschieht die Verdampfung mit einer regelmäßig langsam abnehmenden Geschwindigkeit, weil das Wasser kontinuierlich stärker gebunden wird. In der dritten Periode findet sie mit einer stärker abnehmenden Geschwindigkeit statt und nähert sich in der vierten Periode dem Stillstand.

3. Das Gel schrumpft bei der Verdampfung sehr bedeutend ein. Mit der physikalischen (nicht chemischen) Gebundenheit des Wassers stimmt auch überein die Grenze des Wassergehaltes, wobei die Einschrumpfung aufhört. Sie ist abhängig vom Dampfdruck, bei dem die Entwässerung stattfindet.

4. Wenn die Einschrumpfung aufgehört hat oder wenigstens beinahe aufgehört hat, entstehen Mikroporen und Mikrokanäle im Gewebe. Diese Poren und kapillaren Kanälchen absorbieren und verdichten den Wasserdampf der Luft oder von anderen Gasen. Diese Bildung dauert fort vom Ende der Einschrumpfung bis zum Ende der Entwässerung über Schwefelsäure.

Das Gesamtvolum der Poren ist sehr groß und kann die Hälfte oder noch mehr des Gelvolums betragen.

5. Die Gele können bei ihrer Entwässerung eine zweite Gerinnung oder Gelatinierung erfahren, welche ich Umschlag genannt habe. Eine weiße Trübung entsteht in dem hell durchsichtigen, nur noch opalisierenden Gel. Sie fängt an einer oder an mehreren Stellen an, und verbreitet sich allmählich über das ganze Gel; sie bildet ein neues Gelgewebe, das gröber ist und dem festen Zustand näher steht. Dieses Gewebe schließt ein neues Sol ein, das wahrscheinlich zuerst ärmer an kolloid gelöster Kieselsäure ist, als das frühere Sol. Das neue Sol verdampft hernach von dem Umschlagpunkte ab bis zur ganzen Entwässerung über Schwefelsäure. Die Erscheinung des Umschlages ist eine labile; sie kann einige Zeit ausbleiben durch Ursachen, die wir noch nicht kennen.

6. Die Sole und Gele erfahren jedoch Modifikationen in ihrem Bau durch verschiedene Ursachen: 1. die Art der Bereitung (aus mehr oder weniger konzentrierten Lösungen der Kieselsäure und aus verschiedenen chemischen Verbindungen des Siliciums), 2. die größere oder geringere Geschwindigkeit der Entwässerung, 3. die Zeit und 4. die Hitze. Diese Modifikationen verraten sich durch die Änderungen der Eigenschaften der Gele, namentlich bei der Entwässerung.

7. Das Gel A_1, aus einer sehr verdünnten Lösung von Wasserglas bereitet und schnell entwässert, hat die geringste Modifikation erfahren; es ist sehr dünn und hat ein feines Gewebe. Der Umschlag ist am niedrigsten, wenn der Wassergehalt und der Dampfdruck 2—1,5 Mol. H_2O und 7—4,5 mm betragen.

8. Die Einschrumpfung des Gels A_1 hört erst auf beim Umschlag. Das Gelvolum wird dann konstant und ein Knickpunkt tritt auf. Die Trübung nimmt zu bei dem Punkte O, aber verschwindet wieder beim Punkte O_1, so daß in O_1 (beim Gehalt von $\pm 1 H_2O$ und beim Dampfdruck von $\pm 5 H_2O$) das Gel wieder durchsichtig und glasartig ist.

9. In den modifizierten Gelen (B und C genannt) tritt, je nach der Größe der Modifikation, der Umschlag schon bei einem

höheren Wassergehalt und einem höheren Dampfdruck, also früher auf als bei A_1; das Kurvenstück OO_1 wird länger. Auch die Mikroporen und Mikrokanäle werden je nachdem geräumiger, die darin absorbierte Luft wird weniger verdichtet; das Gesamtvolum der Poren wird größer. Die Einschrumpfung dauert nach dem Umschlage noch einige Zeit fort, so daß das Aufhören der Einschrumpfung nicht zusammenfällt mit dem Umschlag, aber später einfällt. Dieses wird am besten beobachtet bei A_5, also bei einer Lösung, die fünfmal konzentrierter ist als A_1 und die 17 Jahre alt geworden und nachher langsam entwässert war.[1]) Beim Punkt O_1 wurde dieses stark modifizierte Gel nicht wieder durchsichtig, sondern blieb trübe.

10. Weil die Verbindung der Gele mit dem Wasser keine chemische, sondern als eine Absorptionsverbindung zu betrachten ist, so ist die Entwässerung durch Verdampfung und die Wiederwässerung derselben durch Absorption von Wasserdampf eine Wirkung der Oberfläche des Mizellengewebes. Die Entwässerung und Wiederwässerung sind daher von dem Dampfdruck dabei kontinuierlich abhängig 1. von dem veränderlichen Bau des Gelgewebes, 2. von dem Dampfdruck bei der Entwässerung durch Verdampfung und bei der Wiederwässerung durch Absorption des Wasserdampfes. Nur am Umschlagpunkt oder am Stillstande der Verdampfung kommt ein Sprung in der Entwässerung vor, welcher jedoch auch mit dem Dampfdruck kontinuierlich variiert. Das hat sich alles bewährt bei allen untersuchten Gelen, z. B. dem frischen Gel A_1[2]), den modifizierten Gelen, namentlich A_5 (15 Jahre alt)[3]), und dem aus $SiCl_4$ bereiteten, am meisten modifizierten Gel B.[4])

Der Dampfdruck variierte bei den Versuchen zwischen weiten Grenzen, von 12,7 mm (gesättigter Wasserdampf) bis 0 mm. Zwischen den Umschlagpunkten, dem Punkt, wobei die Entwässerung stark ab-

[1]) Ja, es kann vorkommen, daß der Umschlag ausbleibt, und das Gel kontinuierlich übergeht zu einem hellen Gel, bis zu der gänzlichen Entwässerung.

Bei der Entwässerung von A_5 und A_7 zeigte sich bei der früheren Untersuchung ein Umschlag im Punkte Z_2 bei der Wiederwässerung, aber war wieder verschwunden bei Z_3. Diese Gele waren damals noch nicht alt genug geworden; die Modifikation war noch nicht stark genug gewesen, um das Wiederdurchscheinendwerden zu verhüten.

[2]) Siehe S. 519.

[3]) Siehe S. 537.

[4]) Siehe S. 529.

nahm und wobei der Stillstand der Entwässerung angenähert wurde, liegen die Knickpunkte nach G. Tschermak. Diese sind also sehr variabel und gar keine festen Punkte.[1])

11. Aus den Beobachtungen bei den Gelen A, B und C läßt sich ableiten:

Der Umschlag und die Porenbildung sind zwei voneinander unabhängige Erscheinungen.

Der Umschlag hat in A_1 statt, indem noch keine Poren da sind, und nimmt zu einem Maximum zu, in dem die Porenbildung noch nicht groß ist. Der Umschlag verschwindet bei A_1 und auch bei C (wenn wenigstens die Modifikation nicht so groß geworden, wie es der Fall ist bei A_5) (17 Jahre alt), in dem die Zahl der Poren noch zunimmt. Wenn die Einschrumpfung an einem Punkt der Entwässerung einst nicht aufhörte, so würden keine Poren sich bilden. Außerdem, wenn die Poren beim Durchsichtigwerden des Gels in O_1 keine Trübung verursachen, dann können sie das auch nicht zwischen O und O_1.

12. Erklärung der Trübung mit und ohne die Poren.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß die Anwesenheit von kleinen Luftblasen in einer übrigens durchsichtigen Substanz dieser ein trübes Ansehen gibt. Die Porosität kann jedoch in den Gelen nicht die Ursache der Trübung sein, denn beide Erscheinungen sind nach den obigen Beobachtungen unabhängig voneinander. Die Poren erzeugen keine Trübung, allein der Umschlag tut das.

Nach meiner Ansicht kann man das nur durch die Annahme erklären, daß die Poren oder kapillaren Kanälchen, womit das Gel wie ein Schwamm ausgefüllt ist, Abmessungen besitzen, die merklich kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes. Denn in diesem Falle erzeugt der Unterschied in Lichtbrechungsvermögen zwischen der Mizellensubstanz und der Luft keine sichtbare Erscheinung.

Die Trübung beim Umschlag muß also der zweiten Gerinnung oder Koagulation zugeschrieben werden; also die Bildung eines neuen gröberen oder festeren Mizellengewebes, das noch Flüssigkeit enthält. Denn bei der zweiten Gerinnung scheidet sich ein neues Gel ab und ein neues Sol, dessen Flüssigkeit die entstandenen Hohlräume im neuen Gel ausfüllt. Weil nun in dem frischen Gel von A die

[1]) G. Tschermak entwässerte in gewöhnlicher Luft. Dieser Luftdruck kann wechseln zwischen 10 und 6 mm.

Trübung zwischen O und O_1 verschwindet, indem diese Flüssigkeit verdampft, und weil das Gel danach homogen wird, so muß ein Zusammenfließen der festen Gelteilchen, um die Hohlräume hin, davon die Ursache sein. Die verdichtete Luft, welche in diesen Hohlräumen eingeschlossen ist, muß das Verschwinden derselben verhindern.

Also müssen die festen Teilchen der neuen Miszellen noch Beweglichkeit genug besitzen, um bei der Verdampfung des zweiten Sols noch zusammenfließen zu können.

Obgleich wir die Ursache dieser Beweglichkeit nicht näher erklären können, so ist sie doch auch bei festen Körpern eine genügend bekannte Erscheinung. Sie wird beobachtet bei Phosphor, Blei, bei Zinn und anderen Metallen oder Legierungen, bei Glas, unter Druck, Erwärmung usw. Wenn dann auch dieses Zusammenfließen noch viel Rätselhaftes hat, so ist es doch gewiß, daß es bestehen muß und beim frischen schnellentwässerten Gel A_1 viel größer ist, als bei den modifizierten Gelen.

Um so weniger diese Modifikation beträgt und um so weniger also heterogen das Gel ist, um so beweglicher ist es. Das erklärt den Fall, bei dem das Gel keinen oder fast keinen Umschlag bei seiner Entwässerung zeigt. Das ursprüngliche Gel geht dann mit seinen Poren ohne Diskontinuität in den durchscheinenden Glaszustand über.

Druckfehlerberichtigung.

Die meisten der Hinweise auf Seiten über 376 müssen um eins vermehrt gelesen werden; also statt Seite 380 muß es heißen Seite 381 usw.

Autorenregister.

Alexandrow, N. 274
Alexejeff 304.
Alexejew, M. 15.
Allfield 77.
Ammon 139.
Ankum, C. H. van 6.
Appleyard 426, 429, 439.
Aston 429.
Athaneseo 98.
Austen, P. 55, 59.
Avogadro 14.

Bakhuis Roozeboom, H. W. 3, 4, 12, 182, 303, 304, 346.
Barfoed, 55, 58, 64, 69.
Barus, C. 274.
Becquerel, A. 53, 177, 178, 183, 186, 193, 456, 457.
Bemmelen, J. M. van 1, 6, 145, 147, 149, 168, 169, 170, 192, 276.
Berthelot, M. 3, 24, 71, 99, 109, 380, 409.
Berthollet, C. L. 13, 14.
Berzelius, J. 47, 63, 64, 68, 78, 118, 123, 499, 500, 502.
Biron 495.
Bischoff, E. 165.
Blarez 99.
Blarfz 429.
Bodländer, G. 419.
Boedecker 110.
Boeke, J. D. 3, 6, 11.
Bonnsdorff 50.
Boon Mesch, A. H. van der 1, 3.
Böttger 177, 178, 183, 193, 457.
Braun 416.
Brauner, B. 419.
Bredig, G. 420.
Brescius 148, 192.
Brewster 262, 265, 266, 276, 278, 282, 322.
Brown, H. T. 274.
Brunck, H. 146, 147, 158, 160, 161, 164, 165, 166, 171.
Bruyn, C. A. Lobry de 3, 311, 323, 412.
Bunsen, R. 348, 462.
Bütschli, O. 302, 305, 306, 307, 309, 310, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 319, 320, 321, 322, 326, 330, 411, 458, 459, 460, 472.

Cahour-Riche 7.
Carnegie, D. 147.
Carnelley 13, 31, 32, 33, 39, 42, 43, 52, 62, 75, 173, 352.
Chappuis 410.
Le Chatelier, H. 33, 48, 54, 116, 305, 313, 448.
Chevreul 312.
Christensen 125.
Classen, A. 161.
Cohn, F. 262, 263, 265, 266, 282, 320, 322.
Coloriano 97.
Cornu, F. 533, 534, 535.
Crum, Walter, 47, 49, 84, 421.

Dalton, Mr. 13, 14.
Daubrée 160.
Davies 71, 151, 381.
Demel 150.
Detmer, W. 93, 121, 124, 139.
Deville 132, 154.
Dibbits 42.
Ditte, A. 36, 37, 98, 147.
Donau, J. 13.
Duclaux, J. 121, 217, 255, 267.
Durham 22.

Ehrenberg, P. 3.
Eichhorn 125, 136, 138, 139.
Engel 55, 56.
Eustis 44.

Famintzin 305, 318, 319.
Fetscher, Th. 6.
Fleischer 85.
Fort, Le 72, 78, 79, 147.
Fownes 174.
Franchimont 3.

Frémy, E. 23, 63, 68, 69, 78, 79, 91, 122, 401, 422, 423, 448.
Friedel 41.

Gay-Lussac 13, 14, 167.
Genther 39, 173.
Gerlach 55.
Gibbs, W. 4, 346.
Gilles, Péan de St. 47, 70, 71, 72, 380, 381.
Gladstone, J. H. 274.
Goppelsroeder, Fr. 85.
Gore 408.
Gorgeu 38, 98, 448.
Gossa 53.
Graebe, C. 146, 147, 158, 160, 161, 164, 165, 166, 171.
Graham, Th. 15, 16, 17, 18, 20, 26, 55, 62, 65, 66, 82, 145, 177, 264, 308, 313, 319, 380, 477.
Grimaux, E. 19, 20, 39, 58, 70, 71, 380.
Gross 76, 79.
Groth, P. 146.
Guldberg, C. M. 113.
Gunning, J. W. 10.

Hardy, W. B. 411, 425, 458.
Harms 177.
Hauer 160.
Havelaar, P. 7.
Heiden, E. 125, 140.
Heemskerk 8.
Hempel, W. 156, 462, 463.
Hensgen, C. 41.
Henry 39, 173, 352.
Hermann 499.
Hertz 267.
Hibbert, W. 274.
Hilgard, C. 23.
Hoff, J. H. van't 113.
Hoffmann 448.
Hoffstetter 122.
Hofmann 419.
Hoitsema, C.. 11, 265, 319, 347.

Ingenhoes, P. H. B. 8.
Isler 285.
Jäger 493.
Joly 24, 99.
Jongbloed 119.
Jordis, E. 474, 477, 487.
Jorissen, W. P. 3, 12.
Jungfleisch 109.

Kanter, E. H. 475, 477, 487.
Kellner, O. 125, 128, 142.
Kerckhoff, P. J. van 1, 2, 8.
Klaproth 499.
Klenker 419.
Klobbie, E. A. 10, 11, 145, 159, 192, 276, 304, 390, 486.
Knecht 448.
Knop 140.
Kohlrausch, F. 274, 478, 479.
Kolk, S. v. d. 157, 158.
König, (A.) (J.) (W.) 85, 131, 136, 137, 138, 140, 141, 454.
Körner, Th. 417, 419, 455.
Koster, J. P. 7.
Kraemer 47, 53.
Krafft, F. 274, 283, 302, 306, 309.
Kretzschmar 85.
Kroecker 422, 426, 437, 438, 439.
Krügers 78.
Krüss, G. 99, 419, 448.
Kubel 69.

Ladenburg 85.
Lagergren, S. 404, 409, 410, 412, 416, 423, 426, 429, 430, 431, 437.
Landolt, H. 285.
Landrin 89.
Leblanc en Dizé 12.
Leent, F. H. van 421.
Lefort 381.
Lemberg 116, 125, 443.
Leroy 77.
Levoirs, L. C. 2, 12.
Liebig, J. v. 2, 6.
Limberger 77, 147, 149.
Linder, S. E. 273, 274, 413, 420, 441, 454.
Linebarger, C. E. 274.
Lottermoser, A. 420.
Löw 167.
Löwe 178.
Löwel 78, 79.
Löwenthal 54, 59, 64, 65, 69.
Löwig 156.
Lucion 176, 177, 178, 186, 187, 271, 272, 453, 454.
Lüdeking, Ch. 17.
Luedeking 147.
Ludwig, C. 312.
Lunge, G. 285.

Maier, Ad. 420.
Marignac 54.
Martini, F. 409.
Mayer, Ad. 21, 82, 133, 419.
Meerburg, P. A. 11.
Meißner 408, 409.
Menke 448.
Mendelejeff, D. 32, 36, 156.
Merz 36.
Meyer, Lothar 32, 36.
Michaelis 55.

Mitscher-Gibbsit 44.
Mitscherlich 44, 47, 48.
Morawsky 420.
Morris, G. H. 274.
Muck 73, 381.
Mulder, G. J. 6, 116, 118, 119, 121, 122, 124, 137, 138, 443, 454.
Müller, A. 4, 85.
Müller-Erzbach 28, 311.
Muskulus 55, 64, 65, 68, 69, 122.
Muthmann, W. 18.

Nägeli, A. E. 196, 198, 206, 303, 314, 535.
Nietzki, R. 85.
Nöllner 55.
Noodt, U. H. 11.

Ordway 55, 58.
Ostwald, W. 100.
Otto 72.

Palmstedt 178.
Pawel 149, 150.
Paykull 409, 410, 502.
Péan de St. Gilles (s. Gilles).
Péligot 178.
Percy 154.
Petermann, A. 120.
Peters 111.
Pfeffer, W. 274.
Philipps 73, 76, 380, 385.
Picton, H. 273, 274, 403, 413, 420, 441, 454.
Pillitz 142.
Plaats, van der 42.
Porczinsky 150.
Posthumus, N. W. 8.
Prange, A. J. A. 273.

Quincke, G. 302, 306, 309.

Rammelsberg, C. F. 154.
Rautenberg 110, 111, 116, 129, 136, 443.
Regnault, J. 180, 285.
Reichardt 85.
Reinders, G. 11.
Reinke 314.
Ringer, W. E. 3, 12.
Rinne, F. 519, 533, 534, 535.
Rodewald 339, 470.
Romen 85.
Rose, H. 36, 54, 55, 63, 64, 65, 69, 304.
Rosenberg 150.
Rousseau, G. 37, 98, 145, 146, 147, 152, 162, 163, 174, 175.
Roussin, Z. 146, 150, 151.
Roy, Le 147, 149.
Ruer, R. 495, 499, 500, 502, 510, 512, 513, 514, 515, 516.

Sabanejew 274.
Sachsse, R. 111, 122, 125, 137, 143.
Salm-Horstmar 155.
Schaffgotsch 156.
Schaffner 36, 63, 66, 72, 80, 177, 381.
Scheermesser 85.
Scheerer 82.
Scheurer-Kestner 55.
Schiff, H. 55, 69, 72.
Schlösing, Ch. 82, 114, 116, 117.
Schmidt, G. C. 422, 435, 436, 437.
Schönbein, C. F. 85.
Schouwenburg, Menalda van 7.
Schneider, E. A. 274.
Schreinemakers 4, 151, 303, 306, 308, 330, 412.
Schroeder van der Kolk, J. L. C. 153, 164.
Schulten, de 35, 147.
Schulze, H. 19, 420.
Schumacher, W. 140.
Sénarmont 71.
Sieuwert 78, 79.
Spring, W. 176, 177, 178, 186, 187, 271, 272, 374, 388, 389, 410, 413, 453, 454.
Stackelberg 416.
Städeler 149.
Stähelin 122.
Stingl 420.
Stürtz 165.
Sythoffs, A. W. 12.

Tammann, G. 199, 274.
Thénard 167.
Tiele, C. P. 1.
Tommasi, D. 48, 71, 72, 73, 77, 96, 186, 381, 453.
Trommsdorff 164.
Tschermak, G. 12, 55, 518, 525, 526, 531, 539.
Tjaden Moddermann, R. S. 10.
Turner 262.
Tüttschew 36.
Tuxen 128.
Tyndall, J. 413, 535.

Ullik 125, 128.

Vignon, L. 417, 428, 455, 495.
Ville 35, 147.
Vogelsang, O. 305.
Volhard, J. 443.

Waage 113.
Wagner, R. 33.
Walker, J. 13, 31, 32, 33, 42, 43, 52, 62, 75, 352, 422, 426, 428, 429, 439.
Warington, R. 49, 85, 95, 427, 448, 454.
Weber 55, 56, 65, 66, 68, 69, 122.
Weith 149.
Weltzien 53.
Wiedemann, E. 17.
Wiesnegg 51.
Wiglow 274.
Winssinger 39.
Wisinger 273.
Witt, O. 85, 439.
Wittstein, C. G. 2, 77, 146, 147, 149, 381.
Wöhler 429.
Wolf 140.
Wollny 82, 139, 420.
Wright, A. 448.

Zalamanoff 142.
Zsigmondy, R. 12.

Sachregister.

Seite

Abscheidung von amorphen Stoffen 304
Absorption 265, 324
— von HCl und KCL 393
— die dabei wirksamen Faktoren 423
— aus Lösungen 266, 407
— aus einer Lösung von zwei Stoffen 441
— des Kaliumchlorids (Nitrats, Sulfats) 402
— aus Salzlösungen 445
— von Stoffen, die in kolloider Lösung sind 418
— der Salzsäure 400
— des Wassers 196
— Gang der, gelöster Stoffe . 431
— Abhängigkeit von der Art der gelösten Substanz 427
— Abhängigkeit von der Temperatur 430
— Abhängigkeit von Art und Bau der absorbierenden Stoffe 423
— Abhängigkeit von der Art der Lösungsflüssigkeit 426
— von kristalloiden Stoffen aus homogenen Lösungen . . . 419
— Abhängigkeit vom Zustande der Moleküle der absorbierten Substanz in der Lösungsflüssigkeit 429
Absorptionsfaktor 431
Absorptionskurven 431
Absorptionsverbindungen der Ackererde 80
— der Kolloide 82
von SiO_2, SnO_2, MnO_2, . . 86
— Umbildung in gewöhnliche chemische Verbindungen . . 96
— Substitution bei 100
— — Bildungsgesetze der . . 102
— Theoretische Betrachtungen über die 102
— von Hydrogelen, falls auch chemische Verbindungen oder Lösungen stattfinden können 473

Seite

Absorptionsvermögen, der Verlust des, der Kolloide . 347
— anorganischer Hydrogele . . 90
— Verlust dess., durch Modifikation des Gewebebaues und durch Übergang in kristallinischen Zustand 455
Ackererde, Bestandteile der . 114
— Absorptionserscheinungen in der 114
— d. Absorptionsvermögen ders. 81
— D. Absorptionsvermögen ders., im natürl. Zustande 142
Adsorption 410
Amorphe Stoffe 304, 350
Aufquellung der eingetrockneten Gele 317
Auspreßbarkeit der Gele . . 314
Austrocknung der Gele . . 315
— von mit Luft gefüllten Hohlräumen 319

$BaSiO_3 . 6H_2O$, Kristallform von 493
Bereitungsweise, Einfluß der 241
Bibliographie 6
Bildung der Gele 302
Bildungsgesetze der Absorptionsverbindungen 102
Biographie 1

Chemische Verbindung . . . 310
Chromoxyd, Kolloid desselben 77

Dampfspannung, Die Bestimmung der 285

Einschrumpfung von Kieselsäuregel bei der Verdampfung 426
Eisenhydroxyd . . . 164, 390
Eisenhydroxyde, Konstitution ders. 168
Eisenhydroxydgel . . 385, 389

Seite

Eisenhydroxydsol und Barytlösung 479
— und starke Säuren 483
— Bereitung und Zusammensetzung des 475
Eisenoxyd im Ackerboden . . 126
— Absorptionsvermögen dess. .
— Über das Hydrogel desselben 145
— Die Isotherme des kolloiden 370
— Kolloid des 70
— Gefrorenes Kolloid des . . 147
— aus Nitroprussidnatrium . . 149
— aus den Rousseauschen Salzen 150
— aus Kaliumferrit 152
— aus Natriumferrit 156
Eisenoxydhydrat, kristallinisches 145
— natürliches 167
Entwässerung 372
— Gang der, bei Kieselsäuregel 529
— der Kieselsäure . . . 205, 212
— an Kieselsäure 519
— von Kieselsäure aus $SiCl_4$. 523
— der Kieselsäure beim Umschlag 215
— der Kieselsäure, Hysteresis dabei 230
— Einfluß der Geschwindigkeit bei Kieselsäuregel 242
— Hydrogele bei ihrer 518
— Modifikation bei der . . . 380
— Volumenänderungen bei derselben 337
— Zugspannungen bei derselben 327
Entwässerungskurve, Die Umkehrbarkeit der, bei Kieselsäure 429
— eines alten Gels bei Kieselsäuregel 530
— Der Lauf der, bei Kieselsäuregel 528
Erhitzung, Einfluß der, auf die Wasserbindung der Kieselsäure 255

Gase, Absorption von 265
Gefrorenes Kolloid des Eisenoxyds 147
Gel der Kieselsäure 239
— bildet keine chemische Verbindung 310
Gele, Austrocknung derselben 315
— Quellung schwacher 318
— Die Bildung derselben . . . 302
— Theorie derselben 273
— Überführung derselben in andere 313
Gelbildung 306

Seite

Geschwindigkeit, der Entwässerung bei Kieselsäuregel 242
Göthit, (natürliches Eisenoxydhydrat) 167

Hohlräume, Die 323
— Das Volumen derselben . . 339
— Entstehung von mit Luft gefüllten, bei der Austrocknung 319
Humussubstanzen 117
— Löslichkeit der 120
— Absorption durch 135
— Absorption unter Auswechslung 135
— Absorption von Basen ohne Auswechslung 136
— Absorption von Säuren und ganzen Salzen ohne Auswechslung 140
Hydrat, Das kristallinische des Kupferoxyds 176, 183
— Chemisches von Fe_2O_3 . . . 390
Hydrate, Chemische, kristallisiert, nicht umkehrbar . . . 506
— Chemische, kristallisierte . . 506
— Kristallinische 350
— Unterschied zwischen . . . 494
Hydrogel 176
— Das, des Kupferoxyds . . . 178
— Über das, des Eisenoxyds . 145
Hydrogele, Umbildung derselben in chemische Hydrate . 96
— bei ihrer Entwässerung und Wiederwässerung 518
— und die Modifikation derselben 494
Hydrolyse, Absorption aus Salzlösungen, wobei dieselbe hervorgebracht wird 445
Hysteresis 269
— bei Entwässerung der Kieselsäure 230

Isothermen 370

Kaliumferrit 145
Kieselsäure 292
— Absorption des Wassers im Gel der 196
— Absorptionsvermögen ders. im Ackerboden 125
— Bereitung kolloider 201
— Bereitungsweise auf Wasserbindung derselben 241
— Einfluß der Erhitzung auf die Wasserbildung derselben . . 255
— Einfluß der Zeit bei Wasserbindung derselben 245

Seite

Kieselsäure
— Einwirkung v. höheren Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der 458
— Ent- und Wiederwässerung an 519
— Entwässerung der 212
— Hysteresis bei Entwässerung derselben 230
— Mikroporen und Mikrokanälchen bei 526
— Modifikation des Gels ders. 239
— Stillstand in der Verdampfung bei 526
— bleibende Trübheit bei . . . 526
— Umkehrbarkeit der Entwässerungskurve bei 529
— Der Umschlag bei Entwässerung derselben 215
— Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers derselben . 208
— Wiederwässerung von . . . 223
— Wiederentwässerung der . . 226
Kieselsäuregel, Das Aufhören der Verdampfung bei . . . 525
— Ausfüllung wasserleerer Räume bei demselben . . . 333
— die Einschrumpfung von, bei der Verdampfung 526
— Entwässerungskurve eines alten Gels bei 530
— Geschwindigkeit der Entwässerung bei demselben . 242
— Gang der Entwässerung bei . 529
— Lauf der Entwässerungskurve bei 528
— Struktur derselben 326
— der Umschlag bei . . 329, 524
— Untersuchungen von Rinne u. Cornu über 533
— Vollendung des Umschlages bei 525
Kieselsäuresol u. Barytlösung 486
Kolloide, Absorptionsverbindungen der 82
— Die Natur der 13
— Umwandlung ders. in kristalloide Substanzen 34
— Zustandsänderung der . . . 23
Konstitution der Eisenhydroxyde 168
Kristalle von Brunck und Graebe im Sodaschlamm und im Karnallit (Eisenhydroxyd) 164
— Rousseausche (Eisenhydroxyd) 162
Kristallinisches chemisches Hydrat von Fe_2O_3 . . . . .
Kupferoxyd, das kristallinische Hydrat desselben . . 176, 183

Seite

Kupferoxyd
— Das Hydrogel des 178
— Zersetzung von Salzen des . 186

Lichtbrechungsvermögen . 321
Lösung in zwei Schichtenbildungen 303
Lösungen, Absorption aus 266, 407
Luftblasen bei dem Untertauchen von Gelen unter Wasser 334

Metazinnsäure, sogenannte . 63
Metazirkonsäure, modifizierte Zirkonsäure 508
— Modifikation der 435
Mikrokanälchen, Mikroporen und, bei Kieselsäure . . . 526
Mikroporen und Mikrokanälchen bei Kieselsäure . . . 526
MnO_2, Absorptionsverbindungen von 86
Modifikation 381, 382
— Einfluß der 380
Modifikation der Gele . . . 343
Modifikationen des Gels der Kieselsäure 239

Nachtrag 194
Natriumferrit 145
Nichtwässerige Kieselsäuregele 264

Oxyde oder Hydroxyde im kolloiden Zustande 507

Permeabilität der Gele . . . 313

Quellung, schwache, von Gelen 318

Räume, wasserleere . . 330, 333
Reaktionen, chemische, bei Absorption 441
Rousseausche Kristalle (Eisenhydroxyd) 162

Schichtenbildungen, Lösung in zwei 303
SiO_2, Hydrogel von 86
SiO_2, Absorptionsverbindungen von 86
Sichtbarkeit der Struktur der Gele 309
Silikate, Absorption ohne Auswechslung durch Kolloide . 129
— kolloide. Absorptionsvermögen derselben im Ackerboden 126
— kristallinische. Absorptionsvermögen derselben 124

Seite

SnO_2, Absorptionsverbindungen von 86
Stoffen, Absorption aus einer Lösung von zwei 441
— Absorption von feinverteilten 265
Struktur der Gele 309
— des Kieselsäuregels 326
— Bildung der Gele und ihre . 302
Substitution bei Absorptionsverbindungen 100

Tabaschir 262
Tabellen 292, 358
Teilung einer löslichen Substanz zwischen zwei flüchtigen Schichten 412
— eines gelösten Stoffes zwischen dem absorbierenden Körper und der Lösung . . 413
Temperatur, Einfluß der 389, 458
Temperaturwechsel, Der Einfluß kleiner 288
Theorie der Gele 273
— der Wasserverbindung in Gelen 266
Tonerde, kolloide 44
Tonerdehydrat 44
Trübung, bleibende, bei Kieselsäure 526

Überführung der Gele in andere 313
Umkehrbarkeit der Entwässerungskurve bei Kieselsäure . 529
Umschlag, Vollendung des, bei Kieselsäuregel 525
— der, bei Kieselsäuregel . . 524
— beim Kieselsäuregel . . 319, 332
— der, bei Entwässerung der Kieselsäure 215

Verdampfung, Das Aufhören der, bei Kieselsäuregel . . 525
— Die Einschrumpfung von Kieselsäuregel bei der 526
— Stillstand in der, bei Kieselsäure 526

Seite

Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers der Kieselsäure 208
Versuchsstoffe 358
Verteilungszustand der Gele 286
Verwitterungssilikate, Zusammensetzung der amorphen, in der Ackererde . . . 115
Volumen, Das, der Hohlräume 339
Volumenänderungen . . . 337

Wasserbindung, Bereitungsweise auf, der Kieselsäure . 241
— der Kieselsäure 245
— — — und Einfluß der Erhitzung auf dieselbe 255
Wassergehalt 286, 292
— der Kolloide 13
— der Einfluß kleiner Temperaturwechsel auf denselben . . 288
Wiederentwässerung . . . 378
— der Kieselsäure 226
Wiederwässerung, Hydrogele bei ihrer 518
— an Kieselsäure . . 205, 223, 519
— von Kieselsäure aus $SiCl_4$. 523
— die Volumenänderungen bei derselben 337

Zeit, Einfluß der, bei der Wasserbindung der Kieselsäure . 245
Zersetzung von Salzen des Kupferoxyds 186
— chemische, von Salzen durch kolloide 93
Zimmerluft, Zusammensetzung der Gele an der 385
Zinnoxyd, Absorption von HCL, KCL, aus wässeriger Lösung durch kolloides . . 393
Zinnsäure, das Kolloid der . 54
— Modifikation der 63
Zinnsäuregel 400, 402
Zirkonsäure 496
— Modifikation der 495
Zugspannungen 327
Zustandsänderung der Kolloide 23

VERLAG VON C. DE BOER JR., HELDER (HOLLAND)

Zum

achtzigsten Geburtstage van Bemmelen's

ist erschienen:

Festschrift van Bemmelen

mit Porträt

(Reproduktion nach dem Gemälde von M. KAMERLINGH ONNES)

Dieses Buch enthält eine **ausführliche Biographie,** eine **vollständige Bibliographie** und **62 Abhandlungen,** fast alle aus dem Gebiete der Kolloidchemie (von P. Duhem, R. Zsigmondy, P. Rohland, R. E. Liesegang, P. P. von Weimarn, A. Reychler, H. Freundlich, W. Biltz, W. Spring, The Svedberg, Lüppo-Cramer, A. Lottermoser, L. Pelet-Jolivet, H. Le Chatelier, H. R. Procter, Wo. B. Hardy, P. Ehrenberg, E. Wedekind, E. Jordis, C. Doelter, K. Spiro, Wo. Ostwald, P. D. Zacharias, N. Pappadà, G. Tammann, C. Barus, G. Bredig, G. Malfitano, J. H. van't Hoff, L. Vanino, R. Lorenz, A. Müller, A. Dumanski, H. A. Lorentz, H. Bechhold, M. Kamerlingh Onnes und 26 anderen).

Redaktion: DR. W. P. JORISSEN

Lektor an der Universität Leiden

Gr. 8°, 490 Seiten, mit Figuren, schweres Papier

Preis M. 12.50, in Leinen gebunden M. 13.75

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

Die Methoden zur Herstellung

kolloider Lösungen

anorganischer Stoffe

Von Dr. THE SVEDBERG
Privatdozent an der Universität Upsala

35 Bogen mit 60 Abbildungen und zahlreichen Tabellen

Preis ca. M. 16.—, gut geb. M. 18.—

Der Inhalt gliedert sich in folgende Hauptabschnitte: I. *Reduktionsmethoden.* — II. *Oxydations- und Hydrolysenmethoden.* — III. *Die übrigen Kondensationsmethoden.* — IV. *Die mechanisch-chemischen Dispersionsmethoden.* — V. *Die elektrischen Dispersionsmethoden.*

Eine wertvolle Zusammenfassung aller brauchbaren Methoden, die bisher nur ganz zerstreut in der in- und ausländischen Zeitschriftenliteratur zu finden und oft schwer zugänglich waren. Seine vollständigen Literaturangaben von der ältesten Zeit bis zur Gegenwart, inkl. vieler Dissertationen und Patentschriften, machen das Buch auch als Nachschlage- und Quellenwerk sehr wertvoll.

Ein Praktikum für jedes chemische Laboratorium!

DAS RADIUM UND DIE FARBEN

Einwirkung des Radiums und ultravioletter Strahlen auf organische und anorganische Farben sowie auf Mineralien

Von Prof. Dr. C. DOELTER
Vorstand des Mineralogischen Instituts der Universität Wien

Preis M. 4.—, gut gebunden M. 5.—

In diesem Werke hat der bekannte Wiener Mineraloge seine zahlreichen Beobachtungen über den Einfluß von Radium, ultravioletten Strahlen, Kathoden- und Röntgenstrahlen usw. auf Mineralien, organische Farbstoffe und anorganische Farben zusammenfassend niedergelegt.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

Im Laufe des Jahres 1911 wird erscheinen:

DIE KOLLOIDE
IN
LANDWIRTSCHAFT UND FORSTWIRTSCHAFT

von

DR. PAUL EHRENBERG

Professor an der Kgl. Preuß. Forstakademie Hann.-Münden

Das Buch soll einem größeren Leserkreis die Lehren der modernen Kolloidforschung in ihrer besonderen Anwendung auf land- und forstwirtschaftliche Fragen nahebringen und so manche bisher dunkle Probleme klären helfen.

Besonders auf dem Gebiet der **Bodenkunde** soll auf Grund von Experimentaluntersuchungen gezeigt werden wie sich die Kolloidchemie zur Klarlegung schwieriger Fragen verwerten läßt. Die für die Ausnützung der künstlichen Düngemittel so eminent wichtige Frage der **Adsorption im Boden** wird eingehend behandelt werden. Weiterhin werden die Kolloide in den landwirtschaftlichen Gewerben (Brauerei, Weinbereitung, Spiritusfabrikation, Bäckerei usw.) in entsprechender Weise Berücksichtigung finden.

Für Agrikultur-Chemiker, gebildete Landwirte und Forstmänner wird das Buch von hervorragendem Interesse sein!

GRUNDRISS DER KOLLOIDCHEMIE

von DR. WO. OSTWALD

Privat-Dozent an der Universität Leipzig

Gr.-8° mit einem Porträt von THOMAS GRAHAM geschmückt.

Preis (der 1. Auflage) . . . M. 12.—,
gut gebunden . . . . . M. 13.50.

Zweite wesentlich erweiterte Auflage mit zahlreichen Figuren, Tabellen, Textbeilagen und Tafeln ist in Vorbereitung.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN

Der Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel

Von Prof. Dr. WILHELM MICHAELIS sen.

Mit 4 Abbildungen.

Preis M. 1.50

Die Broschüre ist ein erweiterter Abdruck eines Vortrages, den Verf. auf der 32. Generalversammlung des Vereins Deutscher Portland-Zement-Fabrikanten gehalten hat. Es wird dem Leser ein wichtiger Beitrag zum Problem über das „Abbinden des Zements" geboten, um dessen Lösung sich schon so viele Forscher vergeblich bemüht haben. Verf. weist nach, daß es sich beim Erhärten um Bildung kolloidchemischen Kalkhydrosilikats handelt. Besonders interessant für Ingenieure, Techniker und Chemiker.

Soeben erschien:

DER PORTLANDZEMENT

Seine Hydratbildung und Konstitution

von

Dr. S. KEISERMANN

Preis M. 1.—

Die Broschüre, die als Sonderabdruck aus den „Kolloidchemischen Beiheften" (Bd. I, H. 12) erschien, gibt dem Leser in kurzen Abrissen ein anschauliches Bild über das Problem der „Hydratation und Konstitution des Portlandzementes". Verfasser versucht die bisher noch unaufgeklärte Frage über die chemische Natur der Verbindungen weiter zu lösen. Die bisher üblichen kristallographischen und mikrochemischen Untersuchungen werden ergänzt durch ein Tinktionsverfahren, das eine gute Unterscheidung von Tonerde, Kalk und kieselsäurehaltigen Gebilden ermöglicht.

Ingenieuren, Technikern und Chemikern dürfte diese Broschüre manches Interessante bieten.

13.52

5.H.1.
Die Absorption: gesammelte Abha1910
Countway Library BDK7020
3 2044 045 418 431

5.H.1.
Die Absorption: gesammelte Abha1910
Countway Library BDK7020
3 2044 045 418 431